

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075079  
 (43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl. H01B 12/06  
 H01B 13/00

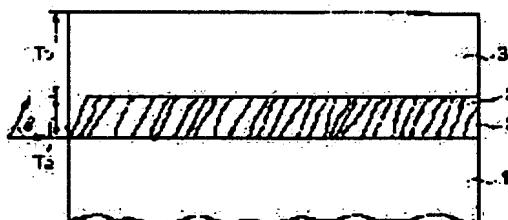
(21)Application number : 2000-258816 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD  
 (22)Date of filing : 29.08.2000 (72)Inventor : MOKURA SHIYUUJI  
 FUJINO KOZO  
 DAIMATSU KAZUYA

**(54) HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING THICK-LAYER MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high-temperature superconducting thick-layer material which permits long thick-layer wire material and large-area thick layer material of high superconducting characteristic, which material has heretofore been too difficult to be manufactured, and the method for manufacturing the same.

**SOLUTION:** A crystalline intermediate layer 2 having a thickness larger than or equal to 0.1  $\mu\text{m}$  and smaller than or equal to 3  $\mu\text{m}$  is formed on a substrate 1. On this intermediate layer 2, a crystalline superconducting thick layer having a thickness larger than or equal to 0.5  $\mu\text{m}$  and smaller than or equal to 30  $\mu\text{m}$  is formed by an application/thermal-decomposition method.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The high-temperature superconductivity thick-film member equipped with the interlayer of single crystal nature who was formed on the main front face of the substrate which has the main front face and consists of a single crystal or polycrystal, and said substrate and who has 0.1-micrometer or more thickness of 3 micrometers or less, and the superconduction thick film of the single crystal nature which has 0.5-micrometer or more thickness of 30 micrometers or less formed by the spreading thermal decomposition method on said interlayer.

[Claim 2] Said interlayer is a high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 1 which has the coefficient of thermal expansion near the coefficient of thermal expansion of said superconduction thick film rather than the coefficient of thermal expansion of said substrate, and has the lattice constant near the lattice constant of said superconduction thick film rather than the lattice constant of said substrate.

[Claim 3] The high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 1 characterized by having superconduction \*\*\*\* of single crystal nature further between said interlayers and said superconduction thick films.

[Claim 4] Said interlayer is a high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 1 to 3 which has the crystal structure which inclined aslant with the include angle of 10 degrees or less to the main front face of said substrate, and is characterized by the angle of inclination of the stacking tendency within a field being 30 degrees or less.

[Claim 5] Said middle class is a high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 1 to 4 characterized by having the monolayer or multilayer structure containing one or more sorts of oxides chosen from the group which consists of a zirconium, an ytterbium, an yttrium, and a cerium.

[Claim 6] The high-temperature superconductivity thick-film member equipped with the substrate which has the main front face and consists of a single crystal or polycrystal, superconduction \*\*\*\* of the single crystal nature formed on the main front face of said substrate, and the superconduction thick film of the single crystal nature which has 0.5-micrometer or more thickness of 30 micrometers or less formed by the spreading thermal decomposition method on said superconduction \*\*\*\*.

[Claim 7] The construction material of said superconduction \*\*\*\* and said superconduction thick film is a high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 3 or 6 which has REBCO123 structure and is characterized by including a mutually different RE (rare earth) element as a configuration element.

[Claim 8] The high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 7 characterized by the melting point of said superconduction \*\*\*\* being higher than the melting point of said superconduction thick film.

[Claim 9] The construction material of said substrate of a single crystal is a high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 1 to 8 characterized by including one or more sorts chosen from the group which consists of sapphire, an ulmin acid lanthanum,

magnesium oxide, and strontium titanate.

[Claim 10] The construction material of said substrate of polycrystal is a high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 1 to 8 characterized by being the flexible metal which has the thickness of 200 micrometers or less, including one or more sorts chosen from the group which consists of stainless steel, Hastelloy, nickel, copper, and aluminum.

[Claim 11] It is the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 1 to 10 which the construction material of said superconduction thick film has REBCO123 structure, and is characterized by RE (rare earth) element containing a holmium.

[Claim 12] The manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member equipped with the process which forms the interlayer of single crystal nature who has 0.1-micrometer or more thickness of 3 micrometers or less on the main front face of the substrate which consists of a single crystal or polycrystal, and the process which forms the superconduction thick film of the single crystal nature which has 0.5-micrometer or more thickness of 30 micrometers or less on said interlayer using a spreading thermal decomposition method.

[Claim 13] The manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 12 characterized by having further the process which is after said interlayer's formation and forms superconduction \*\*\*\* of single crystal nature with physical vapor deposition before formation of said superconduction thick film.

[Claim 14] Said interlayer is the manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 12 or 13 characterized by being formed by physical vapor deposition.

[Claim 15] Said interlayer is the manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 14 characterized by being formed by the laser ablation method make the matter which irradiated laser light at the raw material and dispersed from said raw material vapor-deposit on the main front face of said substrate.

[Claim 16] Said interlayer is the manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 15 characterized by being formed by performing said laser ablation method after the main front face of said substrate has inclined to the field where the laser light of said raw material is irradiated.

[Claim 17] said interlayer -- a spreading thermal decomposition method -- after being formed more or being independently formed by the spreading thermal decomposition method -- the laser annealing method -- a single crystal -- the manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 12 or 13 characterized by being-izing and formed.

[Claim 18] Said substrate is the manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 12 which has a linear gestalt and is characterized by forming said interlayer and said superconduction thick film in order on said substrate by [ of said substrate ] twisting one end around the 1st roll on the other hand, and rolling round another side one end with the 2nd roll.

[Claim 19] Said substrate is the manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 12 characterized by the thing of said interlayer and said superconduction thick film for which either is formed at least while the magnitude of said substrate is two or more, and is 100cm rocked or rotating.

[Claim 20] The manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member equipped with the process which forms superconduction \*\*\*\* of single crystal nature with physical vapor deposition on the main front face of the substrate which consists of a single crystal or polycrystal, and the process which forms the superconduction thick film of the single crystal nature which has 0.5-micrometer or more thickness of 30 micrometers or less on said superconduction \*\*\*\* using a spreading thermal decomposition method.

[Claim 21] Said substrate is the manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 20 which has a linear gestalt and is characterized by forming said superconduction \*\*\*\* and said superconduction thick film in order on said substrate by [ of said substrate ] twisting one end around the 1st roll on the other hand,

and rolling round another side one end with the 2nd roll.

[Claim 22] Said substrate is the manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 20 or 21 characterized by the thing of said superconduction \*\*\*\* and said superconduction thick film for which either is formed at least while the magnitude of said substrate is two or more, and is 100cm rocked or rotating.

[Claim 23] Said process which forms said superconduction thick film of a single crystal using a spreading thermal decomposition method is the manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 12 or 20 characterized by making it single-crystal-size by the laser annealing method after forming a superconduction thick film with said spreading thermal decomposition method.

[Claim 24] The source of annealing in said laser annealing method is the manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 23 characterized by being the YAG laser which has the excimer laser, or 0.5-micrometer or more wavelength of 2 micrometers or less which has 0.1-micrometer or more wavelength of 0.5 micrometers or less.

[Claim 25] The manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 12 or 20 characterized by performing four processings, a temporary-quenching join, this termination, postannealing, and oxygen annealing, to said superconduction thick film at least.

[Claim 26] The manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 12 or 20 characterized by the raw material in said spreading thermal decomposition method containing an organic metal raw material.

[Claim 27] The manufacture approach of a high-temperature superconductivity thick-film member according to claim 12 or 20 that said superconduction thick film is formed in both sides of said substrate.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] It has the superconduction property which was more excellent in the detail about a high-temperature superconductivity thick-film member and its manufacture approach, and a presentation and the organization of this invention are uniform, and it bears the big transition current which deserves practical use, and relates to the high-temperature superconductivity thick-film member suitable for especially a power application in which a long picture or a large area is possible, and its manufacture approach.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Utilization development is progressing by application of a physical-vapor-deposition technique which cultivated the high-temperature superconductivity thin film by the conventional semiconductor industry, such as the sputtering method, heat vapor

codeposition, electron beam vacuum deposition, and laser vacuum deposition. In the high-temperature superconductivity thin film which has Y(yttrium) 123 system structure or RE(rare earth) 123 system structure where especially critical temperature amounts to 90K, the critical current characteristic exceeding the critical temperature exceeding liquid nitrogen temperature (77K) or 105 A/cm<sup>2</sup> (under 77K and a self-field) is checked, and the property which exceeds thoroughly Bi (bismuth) system silver coat high-temperature superconductivity wire rod with which utilization progressed is checked on lab level.

[0003] After development of prototypes, such as a prototype which aimed at utilization of the microwave filter used for the communication link base station of a mobile, and magnetocardiograph using a SQUID (Super conducting QuantumInterference Device) phenomenon, the element development which aimed at the high-speed computer using the Josephson effect are progressing quickly using such a high-temperature superconductivity thin film and dependability is checked the engine performance and over a long period of time compared with the conventional usual state electrical conduction device in a cost side, it is expected that commercial production progresses.

[0004] On the other hand, development of the prototype is promoted also for the so-called power applicable fields, such as a current limiter, in the cable or the magnet using the "electric resistance =0" phenomenon of superconduction. The compact and large capacity cable which can be laid to the tunnel of the existing small diameter (150-200mmphi extent) can be built without a diameter newly producing the tunnel of meter class to underground in the center of Tokyo, if the underground cable using a high-temperature superconductivity wire rod is realizable. The power of 3 times or more over the past can be transmitted, and since the ground work expense which big cities, such as Tokyo, take huge cost becomes unnecessary and a cost merit arises, development is wholeheartedly furthered by this.

[0005] Moreover, Y system and RE system thin film wire rod are dramatically excellent in the magnetic field property of 77K compared with Bi system silver covered-wire material. For this reason, if long picture-ization of a wire rod progresses and the engine performance predetermined at proper cost can be attained, Y system and RE system thin film wire rod will become leading as a wire rod MRI (Magnetic Resonance Imaging) to which application-ization is progressing, for example with the metal system superconduction wire rod, and for the superconduction magnets for silicon single crystal pull-up furnaces. Moreover, examination of SN rearrangement mold current limiter using a thin film is also made, and it is also examined by Bi system silver covered-wire material from which a matrix serves as stabilization material whether an unrealizable compact and highly efficient current limiter can be realized in Y system and RE system thin film.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It has the description that physical vapor deposition has few presentation gaps of a super-conducting film [ elevated temperature ] which formed membranes from the raw material target, and its membrane formation rate is comparatively quick also in vapor growth. For this reason, a spatter and laser vacuum deposition are applied to the object of the principle verification of a thin film which has the outstanding property. However, present laser and a present sputtering system have the trouble that power is small, when performing mass production of a thin film superconduction wire rod or a large area thin film.

[0007] Although it could produce commercially in electronics application of SQUID, a computer, etc. when the film which has high performance was producible to homogeneity, even if little, there was a problem fundamental for utilization that the fabrication cost in physical-vapor-deposition equipment was high.

[0008] On the other hand, especially in the power applicable field, although the process which can produce a thin film was required for the large quantity at low cost, physical vapor deposition was restricted to the technique for the experiment of principle verification by the low-power output of vacuum evaporation equipment power. Even if the source of laser and the source of a spatter which have high power required for the physical vapor deposition of a high-temperature superconductivity thin film continue this cause for the future, it is because the prospect of a high increase in power is limited.

[0009] this time -- as for example, the source of laser -- an output -- at most -- only the industrial laser which is about 200W can be produced commercially. For this reason, it is theoretically difficult to manufacture the thick superconduction film 5 micrometers or more at the membrane formation rate of 10 or more m/H, for example on a tape substrate with a width of face of 10mm.

[0010] As the technique of the ability to manufacture Y system superconduction thin film to a large quantity, there is a spreading thermal decomposition method currently indicated by JP,4-76324,B, JP,4-76323,B, etc. Although this technique has the advantage from which the thick film to a wire rod and single crystal substrate top is obtained comparatively easily using equipment simpler than physical vapor deposition, it has the radical fault that critical current density is low, by the superconduction film produced by this technique.

[0011] For example, although  $J_c$  of 105 – 106 A/cm<sup>2</sup> (77K, 0T) extent was obtained on the single crystal, since a membranous crack, a presentation gap, etc. arose by the large area film, the formation of the large area film was difficult. Generating of a crack originates in the differential thermal expansion of a substrate and a superconduction thick film, or the mismatch of a crystal, and is produced. Moreover, the presentation gap originates in generating of the hole produced in case the unnecessary matter evaporates in the process made to single-crystal-ize by that epitaxial growth arises from on a substrate imperfectly, or heat treatment etc.

[0012] Furthermore, on the polycrystal metal substrate, the superconduction film did not carry out orientation but remained at  $J_c$  of 104 A/cm<sup>2</sup> (77K, 0T) class. It is because the superconduction thick film which grew from the polycrystal substrate does not carry out orientation of the low cause of  $J_c$  in the one direction in a field. These results, the technique of Y system superconduction thin film which is compatible in a high property, and a thick film and mass production nature did not exist, but it was thought that application of Y thin film was difficult for power application of a superconduction cable, a current limiter, etc.

[0013] So, the object of this invention is offering the high-temperature superconductivity thick-film member which makes possible the long thick-film wire rod which has the conventionally difficult high superconduction property, and a large area thick film, and its manufacture approach.

[0014]

[Means for Solving the Problem] The high-temperature superconductivity thick-film member according to the aspect of affairs of 1 of this invention is equipped with the substrate, the interlayer of single crystal nature, and the superconduction thick film of single crystal nature. A substrate has the main front face and consists of a single crystal or polycrystal. An interlayer is formed on the main front face of a substrate, and has 0.1-micrometer or more thickness of 3 micrometers or less. A superconduction thick film is formed by the spreading thermal decomposition method on an interlayer, and has 0.5-micrometer or more thickness of 30 micrometers or less.

[0015] According to the high-temperature superconductivity thick-film member according to the aspect of affairs of 1 of this invention, this interlayer's coefficient of thermal expansion can be made into the thing near [ substrate ] a superconduction thick film by having prepared the interlayer. By this, the differential thermal expansion of a substrate and a superconduction thick film can be eased, it becomes possible to prevent a membranous crack, and large area membrane formation becomes easy.

[0016] Moreover, an interlayer's lattice constant can be made into the thing near [ substrate ] a superconduction thick film, and, thereby, the grid distortion by the mismatch of the crystal of a substrate and a superconduction thick film can be eased. Also by this, a membranous crack can be prevented and large area membrane formation becomes easy.

[0017] Moreover, since an interlayer can be formed with physical vapor deposition etc., an interlayer's crystal stacking tendency can be made good. For this reason, even if it forms a superconduction thick film with a spreading thermal decomposition method, the crystal stacking tendency of a superconduction thick film can be made good, and big critical current density can be obtained.

[0018] Therefore, the long thick-film wire rod and large area thick film which have the

conventionally difficult high superconduction property become possible.

[0019] In addition, an interlayer's thickness was set to 0.1 micrometers or more 3.0 micrometers or less because a crystal stacking tendency would fall in less than 0.1 micrometers, if the good film of a stacking tendency was not able to be obtained but it exceeded 3.0 micrometers.

Moreover, it is because a crystal stacking tendency will fall if having set thickness of a superconduction thick film to 0.5 micrometers or more 30 micrometers or less can form thickness 0.5 micrometers or more easily if a spreading thermal decomposition method is used, and it exceeds 30 micrometers.

[0020] When forming a superconduction thin film, a crystallographic axis has the property "a set and a cone are a pile to a set in ab shaft orientation within a field in c shaft orientation." For this reason, in this application, the crystal of "single crystal nature" means the crystal "to which ab shaft within a field was also equal to with c axis, namely, the direction of all crystallographics axis was equal."

[0021] In up Norikazu's aspect of affairs, preferably, the interlayer has the coefficient of thermal expansion near the coefficient of thermal expansion of a superconduction thick film rather than the coefficient of thermal expansion of a substrate, and has the lattice constant near the lattice constant of a superconduction thick film rather than the lattice constant of a substrate.

[0022] Thereby, the long thick-film wire rod and large area thick film which have the conventionally difficult high superconduction property become possible like the above.

[0023] In up Norikazu's aspect of affairs, it has superconduction \*\*\*\* of single crystal nature further between the interlayer and the superconduction thick film preferably.

[0024] In order that this superconduction \*\*\*\* may achieve the function of the nucleation at the time of growing epitaxially, the epitaxial growth of a superconduction thick film of it becomes possible on an interlayer.

[0025] In up Norikazu's aspect of affairs, the middle class has preferably the monolayer or multilayer structure containing one or more sorts of oxides chosen from the group which consists of a zirconium, an ytterbium, an yttrium, and a cerium.

[0026] Thus, an interlayer's construction material can be chosen suitably. In up Norikazu's aspect of affairs, preferably, an interlayer has the crystal structure which inclined aslant with the include angle of 10 degrees or less to the main front face of a substrate, and the stacking tendency within a field is 30 degrees or less of angles of inclination.

[0027] Thereby, it can consider as a good crystal stacking tendency. The high-temperature superconductivity thick-film member according to other aspects of affairs of this invention is equipped with a substrate, superconduction \*\*\*\* of single crystal nature, and the superconduction thick film of single crystal nature. A substrate has the main front face and consists of a single crystal or polycrystal. Superconduction \*\*\*\* is formed on the main front face of a substrate. A superconduction thick film is formed by the spreading thermal decomposition method on superconduction \*\*\*\*, and has 0.5-micrometer or more thickness of 30 micrometers or less.

[0028] Although the complicated heat treatment approach is required of a spreading thermal decomposition method, while the thick-film formation with few presentation gaps than the case where there is no superconduction \*\*\*\* by giving this superconduction \*\*\*\* becomes easy according to the high-temperature superconductivity thick-film member according to other aspects of affairs of this invention, low temperature-ization of a crystallization process also becomes possible. Furthermore, single-crystal-izing of the superconduction thick film by complicated heat treatment and possibility of becoming unnecessary were found out. Since a presentation gap of a superconduction thick film can be prevented by this even if there is no interlayer, large area membrane formation is attained.

[0029] Therefore, the long thick-film wire rod and large area thick film which have the conventionally difficult high superconduction property become possible.

[0030] In the aspect of affairs besides the above, preferably, the construction material of superconduction \*\*\*\* and a superconduction thick film has REBCO123 structure, and contains a mutually different RE element as a configuration element.

[0031] Thereby, by changing a presentation and configuration rare earth elements of the

superconduction of superconduction \*\*\*\* and a superconduction thick film, if the melting point of superconduction \*\*\*\* is made high, also in heat treatment at the time of single-crystal-izing a superconduction thick film, seed crystal will serve as an origin of a nucleation, without producing crystal decomposition, and single crystal-ization of a superconduction thick film will become easy.

[0032] In addition, "REBCO123 structure" in this application description means that it is  $0.7 \leq x \leq 1.3$ ,  $1.7 \leq y \leq 2.3$ , and  $2.7 \leq z \leq 3.3$  in RE<sub>x</sub>Bay<sub>y</sub>Cu<sub>z</sub>O<sub>7-d</sub>.

[0033] In an aspect of affairs besides the above, the melting point of superconduction \*\*\*\* is higher than the melting point of a superconduction thick film preferably.

[0034] Thereby, also in heat treatment at the time of single-crystal-izing a superconduction thick film, seed crystal serves as an origin of a nucleation, without producing crystal decomposition, and it becomes easy to single-crystal-ize [ of a superconduction thick film ] it.

[0035] In up Norikazu and other aspects of affairs, the construction material of the substrate of a single crystal contains preferably one or more sorts chosen from the group which consists of sapphire, an ulmin acid lanthanum, magnesium oxide, and strontium titanate.

[0036] Thus, it is possible to choose the construction material of a substrate suitably. In up Norikazu and other aspects of affairs, the construction material of the substrate of polycrystal is a flexible metal which has the thickness of 200 micrometers or less, including one or more sorts chosen from the group which consists of stainless steel, Hastelloy, nickel, copper, and aluminum preferably.

[0037] Thus, the construction material of the substrate of polycrystal can be chosen suitably. In up Norikazu and other aspects of affairs, preferably, a superconduction thick film has REBCO123 structure, and RE element contains a holmium.

[0038] The manufacture approach of a high-temperature superconductivity thick-film member of following the aspect of affairs of 1 of this invention is equipped with the following processes.

[0039] On the main front face of the substrate which consists of a single crystal or polycrystal first, the interlayer of single crystal nature who has 0.1-micrometer or more thickness of 3 micrometers or less is formed. And on an interlayer, the superconduction thick film of the single crystal nature which has 0.5-micrometer or more thickness of 30 micrometers or less is formed using a spreading thermal decomposition method.

[0040] According to the manufacture approach of a high-temperature superconductivity thick-film member of following the aspect of affairs of 1 of this invention, this interlayer's coefficient of thermal expansion can be made into the thing near [ substrate ] a superconduction thick film by having prepared the interlayer. By this, the differential thermal expansion of a substrate and a superconduction thick film can be eased, it becomes possible to prevent a membranous crack, and large area membrane formation becomes easy.

[0041] Moreover, an interlayer's lattice constant can be made into the thing near [ substrate ] a superconduction thick film, and, thereby, the grid distortion by the mismatch of the crystal of a substrate and a superconduction thick film can be eased. Therefore, a membranous crack can be prevented also from this point and large area membrane formation becomes easy.

[0042] Moreover, since an interlayer can be formed with physical vapor deposition etc., an interlayer's crystal stacking tendency can be made good. For this reason, even if it forms a superconduction thick film with a spreading thermal decomposition method, the crystal stacking tendency of a superconduction thick film can be made good, and big critical current density can be obtained.

[0043] Therefore, manufacture of the long thick-film wire rod which has the conventionally difficult high superconduction property, or a large area thick film is attained.

[0044] In up Norikazu's aspect of affairs, preferably, it is after an interlayer's formation and superconduction \*\*\*\* of single crystal nature is formed by physical vapor deposition before formation of a superconduction thick film.

[0045] In order that this superconduction \*\*\*\* may achieve the function of the nucleation at the time of growing epitaxially, the epitaxial growth of a superconduction thick film of it becomes possible on an interlayer.

[0046] In up Norikazu's aspect of affairs, an interlayer is preferably formed by physical vapor

deposition. An interlayer's crystal stacking tendency can be made good, by this, even if it forms a superconduction thick film with a spreading thermal decomposition method, the crystal stacking tendency of a superconduction thick film can be made good, and big critical current density can be obtained.

[0047] In up Norikazu's aspect of affairs, an interlayer is preferably formed by the laser ablation method make the matter which irradiated laser light at the raw material and dispersed from the raw material vapor—deposit on the main front face of a substrate.

[0048] Thereby, the interlayer who did self—orientation can be obtained. In up Norikazu's aspect of affairs, an interlayer is preferably formed by performing the laser ablation method, after the main front face of a substrate has inclined to the field where the laser light of a raw material is irradiated.

[0049] Thus, adoption of the substrate dip forming—membranes method (ISD:Inclined Substrate Deposition) enables formation of the single crystal nature interlayer for enabling formation of a superconduction thick film on various substrates which have random crystal orientation. In this case, an interlayer achieves two new functions of prevention of the element diffusion from a substrate, and the formation of crystal orientation of a superconduction thick film in addition to crystal—lattice strain relaxation.

[0050] In up Norikazu's aspect of affairs, an interlayer is preferably formed of a spreading thermal decomposition method independent, or after being formed by the spreading thermal decomposition method, by the laser annealing method, it crystallizes single and is formed.

[0051] By this technique, an interlayer can be single—crystal—ized and a crystal stacking tendency can be made good.

[0052] In up Norikazu's aspect of affairs, preferably, a substrate has a linear gestalt, on the other hand, one end is twisted around the 1st roll, and an interlayer and a superconduction thick film are formed in order on a substrate by [ of a substrate ] rolling round another side one end with the 2nd roll.

[0053] This becomes possible to form each film in the longitudinal direction of a linear substrate in order. Either is formed even if there are few interlayers and superconduction thick films the magnitude of a substrate being two or more [ 100cm ], and rocking or rotating a substrate preferably in up Norikazu's aspect of affairs.

[0054] This becomes possible to form each film also to a large area substrate called two or more [ 100cm ].

[0055] The manufacture approach of a high—temperature superconductivity thick—film member of following other aspects of affairs of this invention is equipped with the following processes.

[0056] On the main front face of the substrate which consists of a single crystal or polycrystal first, superconduction \*\*\*\* of single crystal nature is formed by physical vapor deposition. And on superconduction \*\*\*\*, the superconduction thick film of the single crystal nature which has 0.5-micrometer or more thickness of 30 micrometers or less is formed using a spreading thermal decomposition method.

[0057] Although the complicated heat treatment approach is required of a spreading thermal decomposition method, while formation of a superconduction thick film with few presentation gaps than the case where there is no superconduction \*\*\*\* by giving this superconduction \*\*\*\* becomes easy, low temperature—ization of a crystallization process also becomes possible. Furthermore, single—crystal—izing of the superconduction thick film by complicated heat treatment and possibility of becoming unnecessary were found out. Since a presentation gap of a superconduction thick film can be prevented by this even if there is no interlayer, large area membrane formation is attained.

[0058] Therefore, it becomes possible to manufacture the long thick—film wire rod which has the conventionally difficult high superconduction property, and a large area thick film.

[0059] In an aspect of affairs besides the above, preferably, a substrate has a linear gestalt, on the other hand, one end is twisted around the 1st roll, and superconduction \*\*\*\* and a superconduction thick film are formed in order on a substrate by [ of a substrate ] rolling round another side one end with the 2nd roll.

[0060] This becomes possible to form each film in the longitudinal direction of a linear substrate

in order. Either is formed even if there are few superconduction \*\*\*\* and superconduction thick films the magnitude of a substrate being two or more [ 100cm ], and rocking or rotating a substrate preferably in an aspect of affairs besides the above.

[0061] This becomes possible to form each film also to two or more 100cm large area substrates.

[0062] After the process which forms the superconduction thick film of a single crystal preferably using a spreading thermal decomposition method forms a superconduction thick film with a spreading thermal decomposition method in up Norikazu and other aspects of affairs, it has the process made to single-crystal-ize by the laser annealing method.

[0063] By this technique, a superconduction thick film can be single-crystal-ized and a crystal stacking tendency can also be made good.

[0064] In up Norikazu and other aspects of affairs, the source of annealing in the laser annealing method is YAG (Yttrium-Aluminum Garnet) laser which has the excimer laser, or 0.5-micrometer or more wavelength of 2 micrometers or less which has 0.1-micrometer or more wavelength of 0.5 micrometers or less preferably.

[0065] Thus, the source of annealing can be chosen suitably. In up Norikazu and other aspects of affairs, four processings, a temporary-quenching join, a glost firing join, postannealing, and oxygen annealing, are preferably performed to a superconduction thick film at least.

[0066] The superconduction thick film which has a high superconduction property by this can be obtained. In up Norikazu and other aspects of affairs, the raw material in a spreading thermal decomposition method contains an organic metal raw material preferably.

[0067] Energy required for the deviation to an atom and a molecule required for formation of a superconduction thin film from an organic metal raw material is small by leaps and bounds as compared with the raw material which sintered and formed the mixture of the carbonate which is a raw material conventionally, or an oxide, or the raw material which contains melting and the single crystal made to solidify for them. For this reason, single crystal-ization of a superconduction thick film is attained in a comparatively simple heat treatment process by using an organic metal raw material. In addition, it is possible to use various kinds of acids of an organic system as a solvent.

[0068] In up Norikazu and other aspects of affairs, a superconduction thick film is preferably formed in both sides of a substrate.

[0069] Thereby, in a long wire rod or a large area substrate, a high superconduction property can be acquired by both sides.

[0070]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained based on drawing.

[0071] Drawing 1 is the sectional view showing roughly the configuration of the high-temperature superconductivity thick-film member in the gestalt of 1 operation of this invention. With reference to drawing 1, the high-temperature superconductivity thick-film member 5 has the substrate 1 which consists of a single crystal or polycrystal, the interlayer 2 of the single crystal nature formed on the main front face of a substrate, and the superconduction thick film 3 of the single crystal nature formed on the interlayer 2.

[0072] An interlayer 2 has the 0.1-micrometer or more thickness T2 of 3 micrometers or less, and the superconduction thick film 3 has 0.5-micrometer or more thickness T3 30 micrometers or less. The superconduction thick film 3 is formed by the spreading thermal decomposition method.

[0073] Rather than the coefficient of thermal expansion of a substrate 1, an interlayer 2 has a coefficient of thermal expansion near the coefficient of thermal expansion of the superconduction thick film 3, and has the lattice constant near [ lattice constant / of a substrate 1 ] the lattice constant of the superconduction thick film 3.

[0074] The interlayer 2 has the structure which consists of crystal 2a which inclined aslant with the include angle theta of 10 degrees or less to the main front face of a substrate 1. Moreover, the angle of inclination of the stacking tendency within a field is 30 degrees or less. "The angle of inclination of the stacking tendency within a field" means the thing of "the peak-mesial-

magnitude width of face in X-ray pole figure measurement", the peak in X-ray measurement will be so sharp that this value is small here, namely, the stacking tendency of a crystal will be good. [0075] When a substrate 1 is a single crystal, as for the construction material of a substrate 1, it is desirable that they are the simple substance of sapphire, an ulmin acid lanthanum, magnesium oxide, and strontium titanate or the combination of such arbitration. Moreover, when a substrate 1 is polycrystal, as for the construction material of a substrate 1, it is desirable that it is the simple substance of stainless steel, Hastelloy, nickel, copper, and aluminum or the combination of such arbitration, and is the flexible metal which has the thickness of 200 micrometers or less.

[0076] Moreover, as for the middle class's construction material, it is desirable that it is the multilayer structure of the monolayers of the single element system oxides chosen from the zirconium, the ytterbium, the yttrium, and the cerium or those multiple oxides, those single element systems, or the multi-element system matter.

[0077] In addition, as shown in drawing 2, superconduction \*\*\*\* 4 of single crystal nature may be formed between the interlayer 2 and the superconduction thick film 3, and as shown in drawing 3, superconduction \*\*\*\* 4 of single crystal nature may be formed between the substrate 1 and the superconduction thick film 3 instead of the interlayer 2.

[0078] Although the construction material of superconduction \*\*\*\* 4 and the construction material of the superconduction thick film 3 which are shown in drawing 2 and drawing 3 may be the same, it is desirable that a RE (rare earth) element different mutually [ have both REBCO123 structures and ] is included as a configuration element. Moreover, it is desirable that the construction material of superconduction \*\*\*\* 4 is chosen so that the melting point of superconduction \*\*\*\* 4 may become higher than the melting point of the superconduction thick film 3.

[0079] Moreover, as for the construction material of the superconduction thick film 3, it is desirable that have REBCO123 structure and RE (rare earth) element contains a holmium.

[0080] Next, the manufacture approach of the gestalt this operation is explained. Drawing 4 is drawing showing the manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member in the gestalt of 1 operation of this invention. With reference to drawing 4, the substrate 1 which consists of a single crystal or polycrystal first is prepared, and an interlayer 2 is formed on the substrate 1 (step S1). Then, the superconduction thick film 3 is formed by the spreading thermal decomposition method, and the high-temperature superconductivity thick-film member 5 is manufactured. In this spreading thermal decomposition method, the solution which melted the organic metal compound which is an organic metal raw material first to the organic solvent is prepared (step S2). Then, the thick film of a metal content compound is formed by drying, after applying the solution on an interlayer 2 (step S3). By carrying out heating baking of the thick film of this metal content compound, the superconduction thick film 3 is formed (step S4), and the high-temperature superconductivity thick-film member 5 is obtained.

[0081] An interlayer 2 is formed by 0.1-micrometer or more thickness of 3 micrometers or less, and the superconduction thick film 3 is formed by 0.5-micrometer or more thickness of 30 micrometers or less.

[0082] In addition, it is after an interlayer's 2 formation process (step S1), and it is desirable that superconduction \*\*\*\* 4 of the single crystal nature which consists of different construction material from the superconduction thick film 3 before the formation process (step S2 - S4) of a superconduction thick film is formed by physical vapor deposition on an interlayer 2.

[0083] Moreover, as for an interlayer 2, being formed by physical vapor deposition is desirable, and it is [ this physical vapor deposition ] desirable that it is the laser ablation method to make the matter which irradiated laser light at the raw material and dispersed from the raw material vapor-deposit on the main front face of a substrate. Furthermore, as for this laser ablation method, it is desirable to be carried out after the main front face of a substrate 11 has inclined to the field where the laser light 13 of a raw material (target) 11 is irradiated as shown in drawing 5 only in the predetermined include angle alpha. In this case, the predetermined part of a substrate 1 may be covered with the mask 12.

[0084] As a process of this substrate dip laser vacuum deposition ( drawing 5 ) For example, ablation is produced by extracting a beam by optical system and irradiating the laser light 13 with

the energy density of 1 – 5 J/cm<sup>2</sup> to the sintered compact target 11 in the hypoxia ambient atmosphere of 100mTorr extent, in order to realize laser light of high density using an excimer laser. Making a substrate 1 heat, when the AZUDEPO film is generated and membranes are formed by applying the plasma produced in ablation to a substrate 1, fundamental single crystal nature structure is formed.

[0085] By forming an interlayer 2 using such physical vapor deposition, oxides, such as yttria stabilized zirconia (YSZ) and cerium oxide (CeO<sub>2</sub>), can be formed on the flexible metal substrate 1 excellent in the oxidation resistance of Hastelloy, heat-resistant stainless steel, etc.

[0086] moreover, except for the membrane formation approaches other than laser vacuum deposition -- chemical vapor deposition, such as physical vapor deposition, such as a sputter and an electron beam, and CVD (Chemical Vapor Deposition), and MOD (Metal Organic Deposition) -- solution methods, such as law, etc. may be used. Moreover, after an interlayer 2 may be formed of a spreading thermal decomposition method independent or is formed by the spreading thermal decomposition method, by the laser annealing method, it may crystallize single and he may be formed.

[0087] In addition, in drawing 4, superconduction \*\*\*\* 4 may be formed instead of an interlayer 2 (step S1), and the superconduction thick film 3 will be formed on superconduction \*\*\*\* 4 in this case (step S2 – S4).

[0088] About the construction material of this superconduction \*\*\*\* 4, although not limited, a configuration element serves as an object for application with most desirable YBCO123 structure or REBCO123 structure, when the property of 77K is considered. As a process of laser vacuum deposition, for example in the case of the superconduction thin film of YBCO123 structure and REBCO123 structure In the hypoxia ambient atmosphere of 100mTorr extent, using an excimer laser by extracting a beam by optical system and irradiating laser with the energy density of 1 – 5 J/cm<sup>2</sup> to a sintered compact target, in order to realize laser light of high density Ablation is produced, and making about 600–800 degrees C heat a substrate, when the AZUDEPO film is generated and membranes are formed by applying the plasma produced in ablation to a substrate, the crystal structure of fundamental superconduction is formed.

[0089] In addition, as an approach of forming the superconduction thick film of a single crystal using a spreading thermal decomposition method, after forming a superconduction thick film with a spreading thermal decomposition method, the technique made to single-crystal-ize by the laser annealing method may be taken.

[0090] As a class of concrete laser used for the laser annealing method, it is realistic that they are an excimer laser and an YAG laser. Although the wavelength of an excimer laser changes also with classes of the gas to be used, it is 0.1 micrometers or more 0.5 micrometers or less. In detail, 308nm can be realized by 248nm and XeCl, 157nm and ArF have realized [ F2 ] 351nm by XeF at 193nm and KrF, and the peak price of the actual condition of an output is 150W to 200W. The wavelength of an YAG laser is 0.5 micrometers or more 2 micrometers or less, and is 1.06 micrometers typically. Development of high-power-izing and a long duration-ized oscillation is progressing quickly with progress of a semiconducting crystal in recent years, and, as for the YAG laser, the thing with an output of 3kW is sold also for this time by LD excitation. As high power laser, of course, it is not limited to YAG and carbon dioxide laser (10.6 micrometers) etc. can also be applied. Moreover, if short wavelength laser can also use the laser of hundreds ofW class not only by the excimer laser but by 0.5 micrometers or less, it will not be limited to an excimer laser.

[0091] moreover, the substrate 1 -- a line (the shape of a tape is included) -- by twisting one end around a roll 21 on the other hand, and rolling round another side one end with a roll 22, as shown in drawing 6, the middle class 2 or superconduction \*\*\*\* 4 may be formed on a substrate 1 within a chamber 23, and the superconduction thick film 3 may be formed in a case within a chamber 24.

[0092] Moreover, when the magnitude of a substrate 1 is two or more [ 100cm ], it is desirable that an interlayer 2, or superconduction \*\*\*\* 4 and the superconduction thick film 3 is formed, making it rotate, as a substrate 1 is made to rock so that it may be shown in the direction of an arrow head of drawing 7 or the arrow head of drawing 8 shows.

[0093] In addition, it is desirable that four processings, a temporary-quenching join, a glost firing join, postannealing, and oxygen annealing, are performed to the superconduction thick film 3 at least, and the superconduction thick film 3 may be formed in both sides of a substrate 1.

[0094]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

[0095] (Example 1) The middle class of cerium oxide was formed by the laser ablation method on the sapphire single crystal substrate. An interlayer's thickness was 1 micrometer.

[0096] The superconduction thick film expressed with a spreading thermal decomposition method with the presentation of  $YBa_2Cu_3O_7-d$  was formed on this interlayer. The start raw material prepared what melted the naphthenate of each element to the ethanol solvent so that the presentation ratio of Y:Ba:Cu might be set to 1:2:3, and it formed the superconduction thick film by giving spreading, heat treatment, and oxygen annealing. Thickness and critical current density were measured about the formed superconduction film. The relation between the thickness of the superconduction film and critical current density is shown in a table 1.

[0097]

[A table 1]

超電導膜の厚さ ( $\mu m$ )	0.1	0.5	1	5	10	30	50	100
臨界電流密度 (MA/cm <sup>2</sup> )	0.2	2.0	3.5	3.0	2.4	1.8	0.5	0.1

[0098] From the result of a table 1, after forming an interlayer predetermined by the laser ablation method, when forming the superconduction thick film with the spreading thermal decomposition method, it became clear that the superconduction property which was excellent in 0.5-micrometer or more superconduction thick film 30 micrometers or less is acquired.

[0099] (Example 2) The middle class of cerium oxide was formed by the laser ablation method on the sapphire single crystal substrate. An interlayer's thickness was 1 micrometer.

Superconduction \*\*\*\* which uses the laser ablation method and is expressed with the presentation of  $YBa_2Cu_3O_7-d$  on this middle class was formed. The thickness of superconduction \*\*\*\* was 1 micrometer.

[0100] Furthermore, the superconduction thick film expressed with a spreading thermal decomposition method with the presentation of  $YBa_2Cu_3O_7-d$  was formed on this superconduction \*\*\*\*. The start raw material prepared what melted the naphthenate of each element to the ethanol solvent so that the presentation ratio of Y:Ba:Cu might be set to 1:2:3, and it formed the superconduction thick film by giving spreading, heat treatment, and oxygen annealing. Thickness and critical current density were measured about the formed superconduction film. The relation of the thickness of the superconduction film and critical current density which were formed with the spreading thermal decomposition method is shown in a table 2.

[0101]

[A table 2]

超電導膜の厚さ ( $\mu m$ )	0.1	0.5	1	5	10	30	50	100
臨界電流密度 (MA/cm <sup>2</sup> )	0.5	3.0	4.3	4.5	3.0	2.4	0.6	0.2

[0102] After forming the middle class predetermined by the laser ablation method, when forming superconduction \*\*\*\* by the laser ablation method and forming the superconduction film with the spreading thermal decomposition method on it further from the result of a table 2, it became clear that the superconduction property which was excellent in 0.5-micrometer or more superconduction thick film 30 micrometers or less is acquired.

[0103] (Example 3) The middle class of cerium oxide was formed by the laser ablation method on the sapphire single crystal substrate. An interlayer's thickness was 1 micrometer. Superconduction \*\*\*\* which uses the laser ablation method and is expressed with the presentation of  $YBa_2Cu_3O_7-d$  on this middle class was formed. The thickness of superconduction \*\*\*\* was 1 micrometer.

[0104] On this superconduction \*\*\*\*, the solution which melted the naphthenate of each element to the ethanol solvent so that the presentation ratio of Y:Ba:Cu might be set to 1:2:3 as a start raw material was prepared and applied. When laser was furthermore irradiated in this applied field, the solvent of a spreading side was removed, crystallization took place, and the superconduction thick film has been formed. The laser used at this time is a KrF excimer laser with a wavelength of 248nm, and irradiated the spreading side by 2 the laser energy consistency of 0.1J/cm. Thickness and critical current density were measured about the superconduction film formed by this laser radiation. The relation between the thickness of the superconduction film and critical current density is shown in a table 3.

[0105]

[A table 3]

超電導膜の厚み ( $\mu m$ )	0.1	0.5	1	5	10	30	50	100
臨界電流密度 (MA/cm <sup>2</sup> )	0.1	1.7	3.1	2.7	2.5	1.6	0.4	0.1

[0106] After forming the middle class predetermined by the laser ablation method, when forming superconduction \*\*\*\* by the laser ablation method, carrying out laser radiation to what applied the solution of a superconducting material on it further and forming the superconduction film from the result of a table 3, it became clear that the superconduction property which was excellent in 0.5-micrometer or more superconduction thick film 30 micrometers or less is acquired.

[0107] (Example 4) On the sapphire single crystal substrate, what melted the naphthenate of a cerium to the ethanol solvent was applied, and the interlayer of cerium oxide was formed by performing heat treatment and oxygen annealing treatment. An interlayer's thickness was 1 micrometer. Superconduction \*\*\*\* which uses the laser ablation method and is expressed with the presentation of  $YBa_2Cu_3O_7-d$  on this middle class was formed. The thickness of superconduction \*\*\*\* was 1 micrometer.

[0108] On this superconduction \*\*\*\*, the superconduction thick film expressed with a spreading thermal decomposition method with the presentation of  $YBa_2Cu_3O_7-d$  was formed. The start raw material prepared what melted the naphthenate of each element to the ethanol solvent so that the presentation ratio of Y:Ba:Cu might be set to 1:2:3, and the superconduction thick film was formed by giving spreading, heat treatment, and oxygen annealing. Thickness and critical current density were measured about the superconduction film formed with the spreading thermal decomposition method. The relation between the thickness of the superconduction film and critical current density is shown in a table 4.

[0109]

[A table 4]

超電導膜の厚み ( $\mu m$ )	0.1	0.5	1	5	10	30	50	100
臨界電流密度 (MA/cm <sup>2</sup> )	0.1	1.5	3.0	2.6	2.1	1.5	0.3	0.1

[0110] After forming the middle class predetermined with a spreading thermal decomposition method, it became clear from the result of a table 4 that the superconduction property which was excellent in 0.5-micrometer or more superconduction thick film 30 micrometers or less is

acquired by forming superconduction \*\*\*\* by the laser ablation method, and forming the superconduction film with a spreading thermal decomposition method on it further.

[0111] (Example 5) Superconduction \*\*\*\* which uses the laser ablation method and is expressed with the presentation of  $YBa_2Cu_3O_7-d$  on an ulmin acid lanthanum single crystal substrate was formed. The thickness of superconduction \*\*\*\* was 1 micrometer.

[0112] Furthermore, the superconduction thick film expressed with a spreading thermal decomposition method with the presentation of  $YBa_2Cu_3O_7-d$  was formed on this superconduction \*\*\*\*. The start raw material prepared what melted the naphthenate of each element to the ethanol solvent so that the presentation ratio of Y:Ba:Cu might be set to 1:2:3, and the superconduction thick film was formed by giving spreading, heat treatment, and oxygen annealing. Thickness and critical current density were measured about the formed superconduction film. The relation of the thickness of the superconduction film and critical current density which were formed with the spreading thermal decomposition method is shown in a table 5.

[0113]

[A table 5]

超電導膜の膜厚 ( $\mu m$ )	0.1	0.5	1	5	10	30	50	100
臨界電流密度 ( $MA/cm^2$ )	0.5	3.5	4.8	4.9	3.7	3.2	0.7	0.3

[0114] It became clear from the result of a table 5 that the superconduction property which was excellent in 0.5-micrometer or more superconduction thick film 30 micrometers or less is acquired by forming superconduction \*\*\*\* by the laser ablation method, and forming the superconduction film with a spreading thermal decomposition method on it further.

[0115] It should be thought that the gestalt and example of operation which were indicated this time are [ no ] instantiation at points, and restrictive. The range of this invention is shown by the above-mentioned not explanation but claim, and it is meant that all modification in a claim, equal semantics, and within the limits is included.

[0116]

[Effect of the Invention] Although the high-temperature superconductivity thick-film member according to 1 and other aspects of affairs of this invention is effective in especially obtaining the volume efficiency of a thin film wire rod or the large area film as stated above, it is suitable also for the repair technique of a long yttrium system wire rod, for example. For example, even if it produces a long wire rod on a metal substrate, the part where a property is low is generated selectively, but if this invention is used, the superconduction film can be formed in the part and this invention is effective also in an improvement of a rate-limiting process.

[0117] Moreover, the film of a large area is required of application to a current limiter etc. Generally, with physical vapor deposition, since the area which can form membranes at once is small, in order to acquire a uniform high property by low cost industrially, it is necessary to enlarge vacuum evaporation area. This invention serves as technique also suitable for formation of the large area film by combining a splash and a revolution of a substrate.

[0118] In this invention, the wire rod or large area film formed through the interlayer on a flexible metal substrate or a single crystal, polycrystal, or a metal substrate serves as a desirable object. If a high current can be passed with the long wire rod on a flexible metal substrate, the impact given to industrial applications, such as a cable and a magnet, is dramatically large. Moreover, even if it compares with bismuth system silver covered-wire material, if it is under the environment cooled and used or less for 77K by cooling of supercooling nitrogen or a refrigerator, although a magnetic field property is based also on magnetic field intensity as compared with bismuth system silver covered-wire material, it is large [ the critical current density / the critical current density  $J_c$  under the magnetic field of 77K is high by leaps and bounds and ] at the order which is about single figure. For this reason, if that mass production nature becomes possible as a charge of real lumber, even if it will exceed an about single figure

bismuth system silver coat superconduction wire rod in cost, a cost merit comes out.  
 [0119] Moreover, in bismuth system silver covered-wire material, the device application which cannot be attained also becomes possible. For example, installation of the dependability of the electric power system to which decentralization will progress from now on [ since the diversification of risks at the time of the occurrence of the system accident by thunderbolt etc. if mass production method becomes / the yttrium system film which cannot build SN rearrangement mold current limiter by bismuth system silver covered-wire material, and has a large area / possible in a low cost and high homogeneity property is attained ] not only increasing by leaps and bounds but a decentralization power source may also be promoted effectively.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing roughly the configuration of the high-temperature superconductivity thick-film member in the gestalt of 1 operation of this invention.

[Drawing 2] It is the sectional view showing roughly other configurations of the high-temperature superconductivity thick-film member in the gestalt of 1 operation of this invention.

[Drawing 3] It is the sectional view showing roughly the configuration of further others of the high-temperature superconductivity thick-film member in the gestalt of 1 operation of this invention.

[Drawing 4] It is drawing showing the manufacture approach of the high-temperature superconductivity thick-film member in the gestalt of 1 operation of this invention.

[Drawing 5] It is a sectional view for explaining substrate dip laser vacuum deposition.

[Drawing 6] It is drawing for explaining the manufacture approach in case a substrate is a line.

[Drawing 7] It is the perspective view showing signs that a substrate is made to rock.

[Drawing 8] It is the perspective view showing signs that a substrate is rotated.

[Description of Notations]

1 A substrate, 2 An interlayer, 3 A superconduction thick film, 4 Superconduction \*\*\*\*, 5 High-temperature superconductivity thick-film member.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

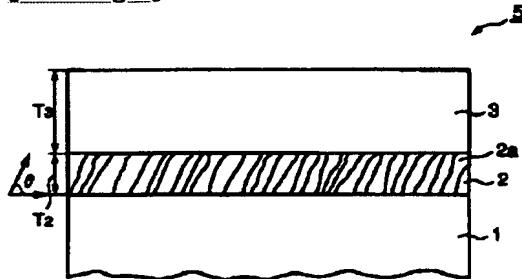
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

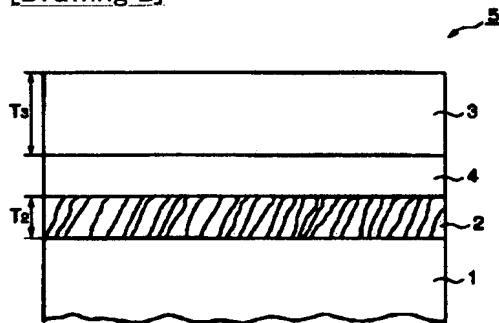
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

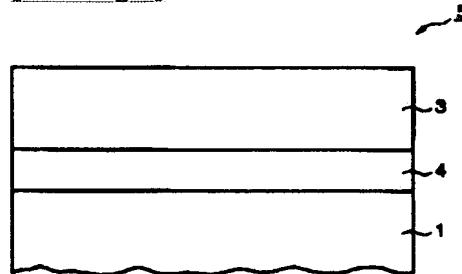
### [Drawing\_1]



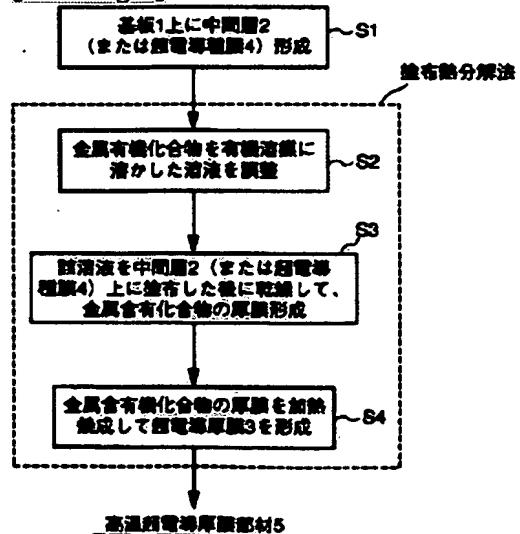
[Drawing 2]



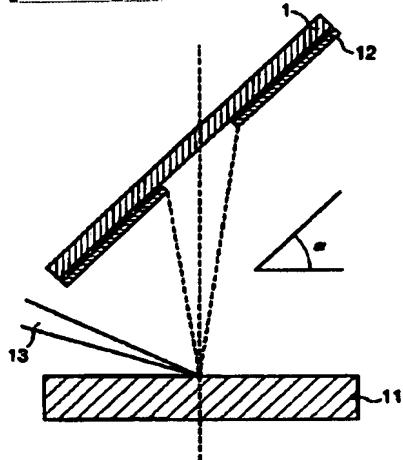
[Drawing 3]



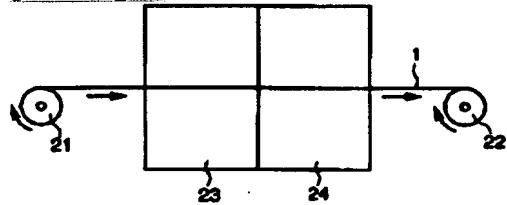
[Drawing 4]



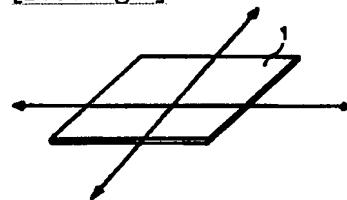
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]

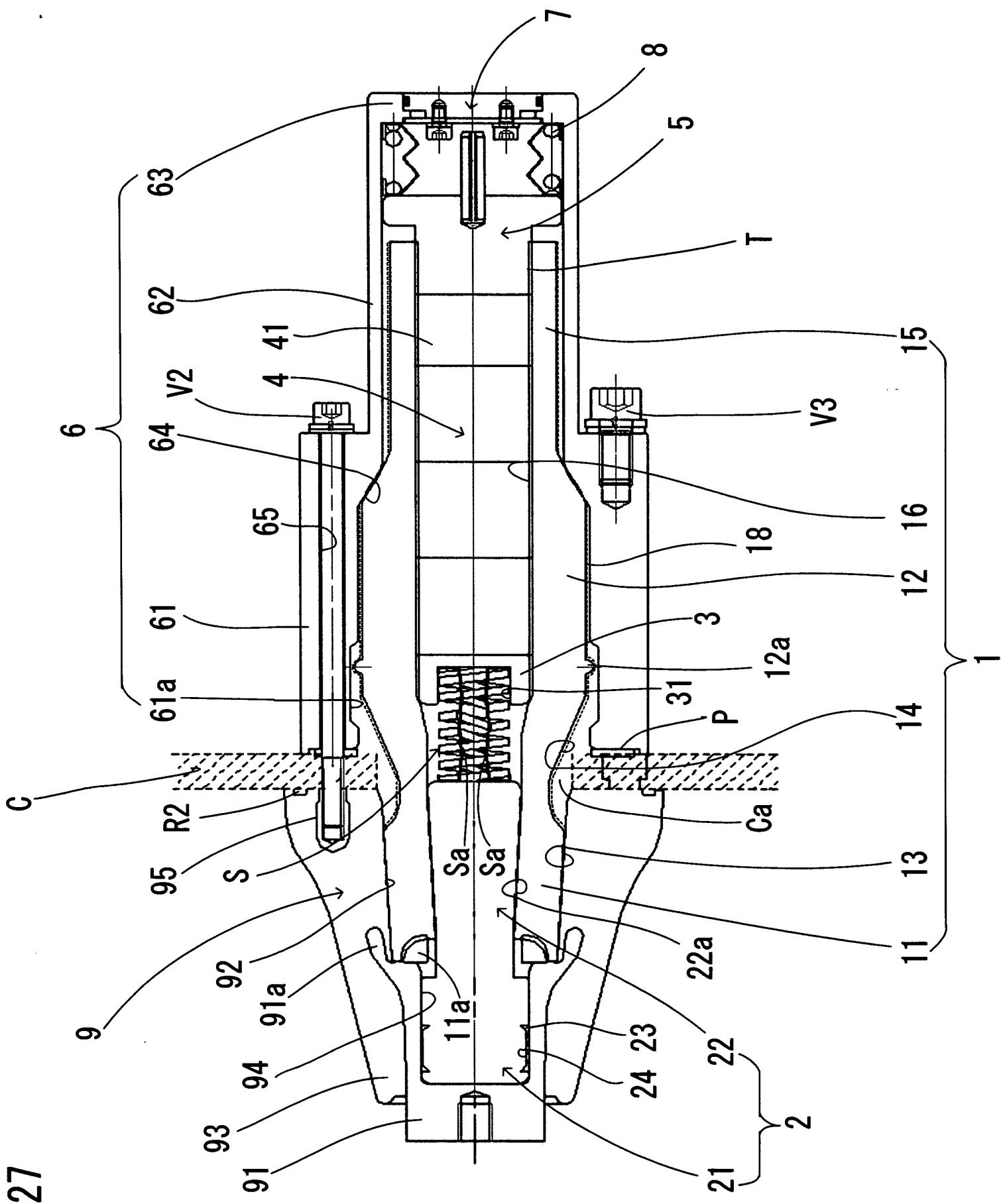


[Drawing 8]



---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-75079

(P2002-75079A)

(43)公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51)Int.Cl'

H 01 B 12/06  
13/00

識別記号

Z A A  
5 6 5

F I

H 01 B 12/06  
13/00

テ-マ- (参考)

Z A A 5 G 3 2 1  
5 6 5 D

審査請求 未請求 請求項の数27 OL (全11頁)

(21)出願番号

特許2000-258816(P2000-258816)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(22)出願日

平成12年8月29日 (2000.8.29)

(72)発明者 母合 修司

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電  
気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 藤野 剛三

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電  
気工業株式会社大阪製作所内

(74)代理人 100084746

弁理士 深見 久郎 (外4名)

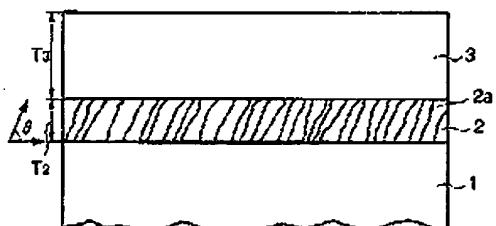
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高温超導薄膜部材およびその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 従来困難であった高い超電導特性を有する長尺厚膜材や大面積厚膜を可能とする高温超導薄膜部材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 基板1上に、0.1 μm以上3 μm以下の厚みを有する単結晶性の中間層2が形成されている。この中間層2上に、0.5 μm以上30 μm以下の厚みを有する単結晶性の超電導薄膜が塗布熱分解法により形成されている。



(2)

特開2002-75079

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主表面を有し、かつ単結晶または多結晶よりなる基板と、前記基板の主表面上に形成された、0.1  $\mu\text{m}$ 以上3  $\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する単結晶性の中間層と、前記中間層上に塗布熱分解法により形成された、0.5  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する単結晶性の超電導厚膜とを備えた、高温超電導厚膜部材。

【請求項2】 前記中間層は、前記基板の熱膨張係数よりも前記超電導厚膜の熱膨張係数に近い熱膨張係数を有しており、前記基板の格子定数よりも前記超電導厚膜の格子定数に近い格子定数を有している。請求項1に記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項3】 前記中間層と前記超電導厚膜との間に、単結晶性の超電導種膜をさらに備えたことを特徴とする。請求項1に記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項4】 前記中間層は、前記基板の主表面に対して10°以下の角度を持って斜めに傾いた結晶構造を有し、かつ面内の配向性の傾き角が30°以下であることを特徴とする。請求項1～3のいずれかに記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項5】 前記中間層は、シリコニウム、イッタルビウム、イットリウムおよびセリウムよりなる群から選ばれる1種以上の酸化物を含む単層または多層構造を有することを特徴とする。請求項1～4のいずれかに記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項6】 主表面を有し、かつ単結晶または多結晶よりなる基板と、前記基板の主表面上に形成された単結晶性の超電導種膜と。

前記超電導種膜上に塗布熱分解法により形成された、0.5  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する単結晶性の超電導厚膜とを備えた、高温超電導厚膜部材。

【請求項7】 前記超電導種膜と前記超電導厚膜との材質は、REBCO123構造を有し、かつ互いに異なるRE（希土類）元素を構成元素として含んでいることを特徴とする。請求項3または6に記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項8】 前記超電導種膜の融点が前記超電導厚膜の融点より高いことを特徴とする。請求項7に記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項9】 単結晶の前記基板の材質は、サファイア、アルミニ酸ランタン、酸化マグネシウムおよびチタン酸ストロンチウムよりなる群から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする。請求項1～8のいずれかに記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項10】 多結晶の前記基板の材質は、ステンレス、ハステロイ、ニッケル、銅およびアルミニウムよりなる群から選ばれる1種以上を含み、かつ200  $\mu\text{m}$ 以下の厚みを有するフレキシブル金属であることを特徴と

する。請求項1～8のいずれかに記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項11】 前記超電導厚膜の材質は、REBCO123構造を有し、かつRE（希土類）元素はホルミウムを含むことを特徴とする。請求項1～10のいずれかに記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項12】 単結晶または多結晶よりなる基板の主表面上に、0.1  $\mu\text{m}$ 以上3  $\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する単結晶性の中間層を形成する工程と、

前記中間層上に、0.5  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する単結晶性の超電導種膜を塗布熱分解法を用いて形成する工程とを備えた、高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項13】 前記中間層の形成後であって前記超電導厚膜の形成前に、単結晶性の超電導種膜を物理蒸着法により形成する工程をさらに備えたことを特徴とする。請求項12に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項14】 前記中間層は物理蒸着法により形成されることを特徴とする。請求項12または13に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項15】 前記中間層は、原料にレーザー光を照射して前記原料から飛散した物質を前記基板の主表面上に蒸着させるレーザープレーリング法により形成されることを特徴とする。請求項14に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項16】 前記中間層は、前記原料のレーザー光が照射される面に対して前記基板の主表面が傾いた状態で前記レーザープレーリング法を行なうことにより形成されることを特徴とする。請求項15に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項17】 前記中間層は、塗布熱分解法単独により形成される。または塗布熱分解法により形成された後にレーザーアニール法で単結晶化されて形成されることを特徴とする。請求項12または13に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項18】 前記基板は線状の形態を有し、前記基板の一方端側が第1のロールに巻き付けられ、他方端側が第2のロールで巻き取られることにより、前記基板上に前記中間層と前記超電導厚膜とを順に形成することを特徴とする。請求項12に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項19】 前記基板の大きさは100  $\text{cm}^2$ 以上であり、前記基板は振動または回転しながら前記中間層および前記超電導厚膜の少なくともいずれかを成膜されることを特徴とする。請求項12に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項20】 単結晶または多結晶よりなる基板の主表面上に、単結晶性の超電導種膜を物理蒸着法により形成する工程と、

前記超電導種膜上に、0.5  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下の厚

(3)

特開2002-75079

3

みを有する単結晶性の超電導薄膜を塗布熱分解法を用いて形成する工程とを備えた、高温超電導薄膜部材の製造方法。

【請求項21】前記基板は線状の形態を有し、前記基板の一方端側が第1のロールに巻き付けられ、他方端側が第2のロールで巻き取られることにより、前記基板上に前記超電導種膜と前記超電導薄膜とを順に形成することを特徴とする、請求項20に記載の高温超電導薄膜部材の製造方法。

【請求項22】前記基板の大きさは100cm<sup>2</sup>以上であり、前記基板は振動または回転しながら前記超電導種膜および前記超電導薄膜の少なくともいずれかを成膜されることを特徴とする、請求項20または21に記載の高温超電導薄膜部材の製造方法。

【請求項23】単結晶の前記超電導薄膜を塗布熱分解法を用いて形成する前記工程は、前記塗布熱分解法により超電導薄膜を形成した後に、レーザーアニール法により単結晶化させることを特徴とする、請求項12または20に記載の高温超電導薄膜部材の製造方法。

【請求項24】前記レーザーアニール法におけるアニール源は、0.1μm以上0.5μm以下の波長を有するエキシマレーザーまたは、5μm以上2μm以下の波長を有するYAGレーザーであることを特徴とする、請求項23に記載の高温超電導薄膜部材の製造方法。

【請求項25】前記超電導薄膜には、少なくとも仮焼結、本焼結、ポストアニールおよび酸素アニールの4つの処理が施されることを特徴とする、請求項12または20に記載の高温超電導薄膜部材の製造方法。

【請求項26】前記塗布熱分解法における原料が有機金属原料を含むことを特徴とする、請求項12または20に記載の高温超電導薄膜部材の製造方法。

【請求項27】前記超電導薄膜が前記基板の両面に形成される、請求項12または20に記載の高温超電導薄膜部材の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温超電導薄膜部材およびその製造方法に関し、より詳細には、優れた超電導特性を有し、組成および組織が均一で、かつ実用に値する大きな臨界電流を有し、長尺もしくは大面積が可能な、特に電力用途に適する高温超電導薄膜部材およびその製造方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】高温超電導薄膜は、スパッタリング法、熱共蒸着法、電子ビーム蒸着法、レーザー蒸着法などの従来の半導体産業で培われた物理蒸着技術の適用によって、実用化開発が進展している。特に臨界温度が90Kに達するY(イットリウム)123系構造またはRE(希土類)123系構造を有する高温超電導薄膜では、液体窒素温度(77K)を超える臨界温度や10<sup>4</sup>A/

4

c.m<sup>2</sup>(77K、自己磁界下)を超える臨界電流特性が確認され、研究所レベルでは実用化の進んだBi(ビスマス)系銀被覆高温超電導線材を完全に凌駕する特性が確認されている。

【0003】このような高温超電導薄膜を用いて、移動体の伝位基盤局に用いられるマイクロ波フィルタの実用化を目指した試作、SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)現象を利用した心電計などのプロトタイプの開発、ジョセフソン効果を利用した高速電子計算機を目指した要素開発などが急速に進展しており、コスト面での従来の常電導機器に比べて性能や長期信頼性が確認された後には、商品化が進むと期待されている。

【0004】一方、超電導の「零抵抗=0」現象を利用して、ケーブルやマグネットを限流器などのいわゆるパワー応用分野でもそのプロトタイプの開発が進展されている。高温超電導線材を用いた地中ケーブルが実現できれば、都心の地下に直径がメートル級のトンネルを新たに作製することなく、既存の小さい直径(150~200mm程度)のトンネルに敷設可能なコンパクト・大容量ケーブルを構築することができる。これによって、従来の3倍以上の電力を送電でき、東京などの大都会では膨大なコストを要する地下工事費が不要になり、コストメリットが生じることから、開発が鋭意進められている。

【0005】また、Y系およびRE系薄膜線材は、77Kの磁場特性がBi系銀被覆線材に比べて非常に優れている。このため、線材の長尺化が進み直正コストで所定の性能が達成できれば、たとえば金属系超電導線材で適用化が進んでいるMRI(Magnetic Resonance Imaging)やシリコン単結晶引上げ炉用超電導マグネット用の線材としてY系およびRE系薄膜線材は有力となる。また、薄膜を用いたSN転位型限流器の検討もなされており、マトリックスが安定化材となるBi系銀被覆線材では実現不可能なコンパクトで高性能な限流器が、Y系およびRE系薄膜において実現可能であるかについても検討されている。

##### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】物理蒸着法は、原料ターゲットから成膜した高温超電導膜の組成ずれが少なく、気相成長法の中でも成膜速度が比較的速いという特徴を有している。このために、優れた特性を有する薄膜の原理検証の目的にスパッタ法やレーザー蒸着法が適用されている。しかしながら、現状のレーザーやスパッタ装置は薄膜超電導線材や大面積薄膜の量産を行なう上ではパワーが小さいという問題点がある。

【0007】SQUIDや電子計算機などのエレクトロニクス応用では、高性能を有する膜を少量でも均一に作製できれば商品化が可能であるが、物理蒸着装置での製作コストが高いという、実用化にとって根本的な問題が

(4)

特開2002-75079

5

5

あった。

【0008】一方、パワー応用分野では、特に大量に低成本で薄膜が作製できるプロセスが必要であるが、物理蒸着法は蒸着装置パワーの低出力によって原理検証の実験用の手法に限られていた。この原因は高溫超電導薄膜の物理蒸着法に必要な大出力を有するレーザー源やスパッタ源が将来にわたっても高出力化の見通しが限定されることによる。

【0009】現時点では、たとえばレーザー源としては出力が高々200W程度の産業用レーザーしか製品化できていない。このため、たとえば幅10mmのテープ基板上に、5μm以上との厚い超電導薄膜を10m/H以上の成膜速度で製作することは原理的に難しい。

【0010】Y系超電導薄膜を大量に製作できる可能性のある手法として、たとえば特公平4-76324号公報、特公平4-76323号公報などに開示されている塗布熱分解法がある。この手法は、物理蒸着法よりも簡便な装置を用いて、膜材上や単結晶基板への厚膜が比較的容易に得られる利点を有しているが、この手法により作製された超電導薄膜では臨界電流密度が低いという抜本的な欠点を有している。

【0011】たとえば、単結晶上では10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup>(77K, 0T)程度のJcが得られているが、六面積膜では膜のクラックや組成ずれなどが生じるため、六面積膜化が困難であった。クラックの発生は基板と超電導薄膜との熱膨張差や結晶のミスマッチに起因して生じる。また、組成ずれは基板上からエピタキシャル成長が不完全に生じることや熱処理によって単結晶化させる過程において不要な物質が気化する際に生じる穴の発生などに起因している。

【0012】さらに、多結晶金属基板上では超電導薄膜が配向せず、10<sup>3</sup>A/cm<sup>2</sup>(77K, 0T)クラスのJcにとどまっていた。Jcの低い原因是、多結晶基板から成長した超電導薄膜が面内で1方向に配向しないことが原因である。これらの結果、高特性と厚膜や整面性を両立するY系超電導薄膜の手法は存在せず、超電導ケーブルや限流器などのパワー応用には、Y薄膜の適用は難しいと考えられていた。

【0013】それゆえ本発明の目的は、従来困難であった高い超電導特性を有する長尺厚膜線材や六面積厚膜を可能とする高溫超電導薄膜部材およびその製造方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の一の局面に従う高溫超電導薄膜部材は、基板と、単結晶性の中間層と、単結晶性の超電導薄膜とを備えている。基板は、主表面を有し、かつ単結晶または多結晶よりなっている。中間層は、基板の主表面上に形成され、0.1μm以上3μm以下の厚みを有している。超電導薄膜は、中間層上に塗布熱分解法により形成され、0.5μm以上30μm

以下の厚みを有している。

【0015】本発明の一の局面に従う高溫超電導薄膜部材によれば、中間層を設けたことにより、この中間層の熱膨張係数を基板よりも超電導薄膜に近いものとすることができる。これにより、基板と超電導薄膜との熱膨張差を緩和することができ、膜のクラックを防止することが可能となり、大面積成膜が容易となる。

【0016】また、中間層の格子定数を基板よりも超電導薄膜に近いものとすることができる。それにより基板と超電導薄膜との結晶のミスマッチによる格子歪みを緩和することができる。これによっても、膜のクラックを防止することができ、大面積成膜が容易となる。

【0017】また、中間層を物理蒸着法などにより形成できるため、中間層の結晶配向性を良好にすることができます。このため、超電導薄膜を塗布熱分解法により形成しても、超電導薄膜の結晶配向性を良好にすることができます。大きな臨界電流密度を得ることができます。

【0018】よって、従来困難であった高い超電導特性を有する長尺厚膜線材や大面積厚膜が可能となる。

20 【0019】なお、中間層の厚みを0.1μm以上3.0μm以下としたのは、0.1μm未満では配向性の良い膜を得ることができず、3.0μmを超えると結晶配向性が低下してくるからである。また、超電導薄膜の厚みを0.5μm以上30μm以下としたのは、塗布熱分解法を用いれば、5μm以上の膜厚を容易に形成でき、30μmを超えると結晶配向性が低下してくるからである。

30 【0020】超電導薄膜を形成する場合、結晶軸は、「c軸の方向には無い」や「面内あり軸の方向には無い」などといふ性質がある。このため、本願において「単結晶性」の結晶とは、「c軸とともに面内あり軸も備った、すなわちすべての結晶軸の方向が備った」結晶を意味する。

【0021】上記一の局面において好ましくは、中間層は、基板の熱膨張係数よりも超電導薄膜の熱膨張係数に近い熱膨張係数を有しており、基板の格子定数よりも超電導薄膜の格子定数に近い格子定数を有している。

40 【0022】これにより、上記と同様、従来困難であった高い超電導特性を有する長尺厚膜線材や大面積厚膜が可能となる。

【0023】上記一の局面において好ましくは、中間層と超電導薄膜との間に、単結晶性の超電導薄膜がさらに備えられている。

【0024】この超電導薄膜はエピタキシャル成長する際の核生成の機能を果たすため、中間層上に超電導薄膜のエピタキシャル成長が可能となる。

50 【0025】上記一の局面において好ましくは、中間層は、ジルコニウム、イッテルビウム、イットリウムおよびセリウムよりなる群から選ばれる1種以上の酸化物を含む単層または多層構造を有する。

(5)

特開2002-75079

7

【0026】このように中間層の材質を適宜選択することができる。上記一の局面において好ましくは、中間層は基板の主表面に対して10°以下の角度を持って斜めに傾いた結晶構造を有し、かつ面内の配向性が傾き角30°以下である。

【0027】これにより良好な結晶配向性とすることができる。本発明の他の局面に従う高温超電導厚膜部材は、基板と、単結晶性の超電導基板と、単結晶性の超電導厚膜とを備えている。基板は、主表面を有し、かつ単結晶または多結晶よりなっている。超電導基板は、基板の主表面上に形成されている。超電導厚膜は、超電導基板上に塗布熱分解法により形成され、0.5μm以上30μm以下の厚みを有している。

【0028】本発明の他の局面に従う高温超電導厚膜部材によれば、塗布熱分解法では、複雑な熱処理方法が必要であるが、この超電導基板を付与することによって、超電導基板のない場合よりも組成の少ない厚膜形成が容易になるとともに、結晶化プロセスの低温度化も可能となる。さらには、複雑な熱処理による超電導厚膜の単結晶化も不要になる可能性も見出された。これにより、中間層がなくても超電導厚膜の組成ずれを防止できるため、大面积成膜が可能となる。

【0029】よって、従来困難であった高い超電導特性を有する長尺厚膜部材や大面积成膜が可能となる。

【0030】上記他の局面において好ましくは、超電導基板と超電導厚膜との材質は、REBCO123構造を有し、かつ互いに異なるRE元素を構成元素として含んでいる。

【0031】これにより、超電導基板と超電導厚膜との超電導の組成や構成希土類元素を変えることで、超電導基板の融点を高くしておけば、超電導厚膜を単結晶化する際の熱処理においても、種結晶は結晶分解を生じずに核生成の起点となり、超電導厚膜の単結晶化が容易になる。

【0032】なお、本願明細書における「REBCO123構造」とは、RE、Ba、Cu、O<sub>1-x</sub>において、0.7≤x≤1.3、1.7≤y≤2.3、2.7≤z≤3.3であることを意味する。

【0033】上記他の局面において好ましくは、超電導基板の融点が超電導厚膜の融点より高い。

【0034】これにより、超電導厚膜を単結晶化する際の熱処理においても、種結晶は結晶分解を生じずに核生成の起点となり超電導厚膜の単結晶化が容易となる。

【0035】上記一および他の局面において好ましくは、単結晶の基板の材質は、サファイア、アルミニウムランタン、酸化マグネシウムおよびチタン酸ストロンチウムよりなる群から選ばれる1種以上を含んでいる。

【0036】このように基板の材質を適宜選択することができる。上記一および他の局面において好ましくは、多結晶の基板の材質は、ステンレス、ハスチロイ、

8

ニッケル、銅およびアルミニウムよりなる群から選ばれる1種以上を含み、かつ200μm以下の厚みを有するフレキシブル金属である。

【0037】このように多結晶の基板の材質を適宜選択することができる。上記一および他の局面において好ましくは、超電導厚膜はREBCO123構造を有し、かつRE元素はホルミウムを含む。

【0038】本発明の一の局面に従う高温超電導厚膜部材の製造方法は、以下の工程を備えている。

10 【0039】まず単結晶または多結晶よりなる基板の主表面上に、0.1μm以上3μm以下の厚みを有する単結晶性の中間層が形成される。そして中間層上に、0.5μm以上30μm以下の厚みを有する単結晶性の超電導厚膜が塗布熱分解法を用いて形成される。

【0040】本発明の一の局面に従う高温超電導厚膜部材の製造方法によれば、中間層を設けたことにより、この中間層の熱膨張係数を基板よりも超電導厚膜に近いものとすることができる。これにより、基板と超電導厚膜との熱膨張差を緩和することができ、膜のクラックを防止することができとなり、大面积成膜が容易となる。

【0041】また、中間層の格子定数を基板よりも超電導厚膜に近いものにすることができる。それにより基板と超電導厚膜との結晶のミスマッチによる格子歪みを緩和することができる。よって、この点からも膜のクラックを防止することができ大面积成膜が容易となる。

【0042】また、中間層を物理蒸着法などにより形成できるため、中間層の結晶配向性を良好にすることができます。このため、超電導厚膜を塗布熱分解法により形成しても、超電導厚膜の結晶配向性を良好にすることができます。大きな臨界電流密度を得ることができる。

【0043】よって、従来困難であった高い超電導特性を有する長尺厚膜部材や大面积成膜の製造が可能となる。

【0044】上記一の局面において好ましくは、中間層の形成後であって超電導厚膜の形成前に単結晶性の超電導基板が物理蒸着法により形成される。

【0045】この超電導基板はエピタキシャル成長する際の核生成の機能を果たすため、中間層上に超電導厚膜のエピタキシャル成長が可能となる。

40 【0046】上記一の局面において好ましくは、中間層は物理蒸着法により形成される。これにより、中間層の結晶配向性を良好にすることができます。超電導厚膜を塗布熱分解法により形成しても超電導厚膜の結晶配向性を良好にすることができます。大きな臨界電流密度を得ることができる。

【0047】上記一の局面において好ましくは、中間層は、原料にレーザー光を照射して原料から飛散した物質を基板の主表面上に蒸着させるレーザー・アブレーション法により形成される。

50 【0048】これにより、自己配向した中間層を得るこ

(6)

特開2002-75079

9

とができる。上記一の局面において好ましくは、中間層は、原料のレーザー光が照射される面に対して基板の主表面が傾いた状態でレーザーアブレーション法を行なうことにより形成される。

【0049】このように基板傾斜成膜法（！SD：Inclined Substrate Deposition）の採用は、ランダムな結晶方位を有するさまざまな基板上においても超電導厚膜の形成を可能にするための単結晶性中間層の形成を可能とする。この場合、中間層は、結晶格子歪み緩和以外に、基板からの元素拡散の防止と超電導厚膜の結晶配向化という2つの新たな機能を果たす。

【0050】上記一の局面において好ましくは、中間層は、塗布熱分解法単結晶により形成される、または塗布熱分解法により形成された後にレーザーアニール法で単結晶化されて形成される。

【0051】この手法により、中間層を単結晶化して結晶配向性を良好にすることができる。

【0052】上記一の局面において好ましくは、基板は線状の形態を有し、基板の一方端側が第1のロールに巻き付けられ、他方端側が第2のロールで巻き取られることにより、基板上に中間層と超電導厚膜とが順に形成される。

【0053】これにより、線状の基板の長手方向に順に各膜を形成することが可能となる。上記一の局面において好ましくは、基板の大きさは100cm<sup>2</sup>以上であり、基板を振動または回転しながら中間層および超電導厚膜の少なくともいずれかが成膜される。

【0054】これにより、100cm<sup>2</sup>以上という大面積基板に対しても各膜を形成することが可能となる。

【0055】本発明の他の局面に従う高温超電導厚膜部材の製造方法は、以下の工程を備えている。

【0056】まず単結晶または多結晶よりなる基板の主表面上に、単結晶性の超電導厚膜が物理蒸着法により形成される。そして超電導種膜上に、0.5μm以上30μm以下の厚みを有する単結晶性の超電導厚膜が塗布熱分解法を用いて形成される。

【0057】塗布熱分解法では、複雑な熱処理方法が必要であるが、この超電導種膜を付与することによって、超電導種膜のない場合より組成ずれの少ない超電導厚膜の形成が容易になるとともに、結晶化プロセスの低温化も可能となる。さらには、複雑な熱処理による超電導厚膜の単結晶化も不要になる可能性も見出された。これにより、中間層がなくとも超電導厚膜の組成ずれを防止できるため、大面積成膜が可能となる。

【0058】よって、従来困難であった高い超電導特性を有する長尺厚膜部材や大面積厚膜を製造することが可能となる。

【0059】上記他の局面において好ましくは、基板は線状の形態を有し、基板の一方端側が第1のロールに巻き付けられ、他方端側が第2のロールで巻き取られるこ

10

とにより、基板上に超電導種膜と超電導厚膜とが順に形成される。

【0060】これにより、線状の基板の長手方向に順に各膜を形成することが可能となる。上記他の局面において好ましくは、基板の大きさは100cm<sup>2</sup>以上であり、基板を振動または回転しながら超電導種膜および超電導厚膜の少なくともいずれかが成膜される。

【0061】これにより、100cm<sup>2</sup>以上の大面積基板に対しても各膜を形成することが可能となる。

19 【0062】上記一および他の局面において好ましくは、単結晶の超電導厚膜を塗布熱分解法を用いて形成する工程は、塗布熱分解法により超電導厚膜を形成した後にレーザーアニール法により単結晶化させる工程を有する。

【0063】この手法により、超電導厚膜を単結晶化して結晶配向性を良好とすることもできる。

【0064】上記一および他の局面において好ましくは、レーザーアニール法におけるアニール源は、0.1μm以上0.5μm以下の波長を有するエキシマレーザーまたは0.5μm以上2μm以下の波長を有するYAG (Yttrium-Aluminum Garnet) レーザーである。

【0065】このようにアニール源を選択選択することができる。上記一および他の局面において好ましくは、超電導厚膜には、少なくとも仮焼結、本焼結、ポストアニールおよび酸素アニールの4つの処理が施される。

【0066】これにより、高い超電導特性を有する超電導厚膜を得ることができる。上記一および他の局面において好ましくは、塗布熱分解法における原料が有機金属原料を含む。

30 【0067】有機金属原料では、超電導薄膜の形成に必要な原子・分子への距離に必要なエネルギーが、従来原料である炭酸塩や酸化物の混合物を焼結して形成した原料、またはそれらを溶融・凝固させた単結晶を含む原料に比較して飛躍的に小さい。このため、有機金属原料を用いることで、比較的簡易な熱処理プロセスで超電導厚膜の単結晶化が可能となる。なお、溶媒としては有機系の各種の酸を用いることが可能である。

【0068】上記一および他の局面において好ましくは、超電導厚膜が基板の両面に形成される。

49 【0069】これにより、長尺素材や大面積基板において両面で高い超電導特性を得ることができる。

【0070】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図に基づいて説明する。

【0071】図1は、本発明の一実施の形態における高温超電導厚膜部材の構成を概略的に示す断面図である。図1を参照して、高温超電導厚膜部材1は、単結晶または多結晶よりなる基板1と、基板の主表面上に形成された単結晶性の中間層2と、中間層2上に形成された単結晶性の超電導厚膜3とを有している。

(7)

特開2002-75079

11

【0072】中間層2は、0.1  $\mu\text{m}$ 以上3  $\mu\text{m}$ 以下の厚みT2を有し、超電導厚膜3は、0.5  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下の厚みT3を有している。超電導厚膜3は、塗布熱分解法により形成されている。

【0073】中間層2は、基板1の熱膨張係数よりも超電導厚膜3の熱膨張係数に近い熱膨張係数を有し、基板1の格子定数よりも超電導厚膜3の格子定数に近い格子定数を有している。

【0074】中間層2は、基板1の主表面に対して10°以下の角度 $\alpha$ を持って斜めに傾いた結晶2aよりなる構造を有している。また面内の配向性の傾き角が30°以下となっている。ここで「面内の配向性の傾き角」とは、「X線極点図測定におけるピーク半価幅」のことを意味しており、この値が小さいほどX線測定でのピークが鋭く、すなわち結晶の配向性が良いことになる。

【0075】基板1が単結晶の場合、基板1の材質は、サファイア、アルミニウムランタン、酸化マグネシウムおよびチタン酸ストロンチウムの単体もしくはこれらの任意の組合せであることが好ましい。また基板1が多結晶の場合、基板1の材質は、ステンレス、ハステロイ、ニッケル、銅およびアルミニウムの単体もしくはこれらの任意の組合せであり、かつ200  $\mu\text{m}$ 以下の厚みを有するフレキシブル金属であることが好ましい。

【0076】また中間層の材質は、ジルコニアム、イットリウム、イットリウムおよびセリウムから選択された単元素系酸化物またはそれらの複合酸化物の単層またはそれらの単元素系または多元元素系物質の多層構造であることが好ましい。

【0077】なお、図2に示すように中間層2と超電導厚膜3との間に、単結晶性の超電導膜4が形成されていてもよく、また図3に示すように中間層2の代わりに基板1と超電導厚膜3との間に単結晶性の超電導膜4が形成されていてもよい。

【0078】図2および図3に示す超電導膜4の材質と超電導厚膜3の材質とは、同じであってもよいが、共にREBCO123構造を有しかつ互いに異なるRE(希土類)元素を構成元素として含むことが好ましい。また超電導膜4の融点が超電導厚膜3の融点よりも高くなるように超電導膜4の材質が選ばれることが好ましい。

【0079】また超電導厚膜3の材質は、REBCO123構造を有し、かつRE(希土類)元素がホルミウムを含むことが好ましい。

【0080】次に本実施の形態の製造方法について説明する。図4は、本発明の一実施の形態における高温超電導厚膜部材の製造方法を示す図である。図4を参照して、まず単結晶または多結晶となる基板1が準備され、その基板1上に、中間層2が形成される(ステップS1)。この後、塗布熱分解法により超電導厚膜3が形成されて高温超電導厚膜部材1が製造される。この塗布

12

熱分解法では、まず有機金属原料である全層有機化合物を有機溶媒に溶かした溶液が調製される(ステップS2)。その後、その溶液を中間層2上に塗布した後に乾燥することで、全層含有化合物の厚膜が形成される(ステップS3)。この全層含有化合物の厚膜を加熱焼成することにより超電導厚膜3が形成されて(ステップS4)、高温超電導厚膜部材1が得られる。

【0081】中間層2は、0.1  $\mu\text{m}$ 以上3  $\mu\text{m}$ 以下の厚みで形成され、超電導厚膜3は0.5  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下の厚みで形成される。

【0082】なお、中間層2の形成工程(ステップS1)の後であって、超電導厚膜の形成工程(ステップS2～S4)の前に、超電導厚膜3と異なる材質よりなる単結晶性の超電導膜4が中間層2上に物理蒸着法により形成されることが好ましい。

【0083】また中間層2は、物理蒸着法により形成されることが好ましく、この物理蒸着法は、原料にレーザー光を照射して原料から飛散した物質を基板の主表面上に蒸着させるレーザーアブレーション法であることが好ましい。さらに、このレーザーアブレーション法は、図5に示すように原料(ターゲット)11のレーザー光13が照射される面に対して基板11の主表面が所定角度 $\alpha$ だけ傾いた状態で行なわれることが好ましい。この場合、基板1の所定部分がマスク12で覆われていてもよい。

【0084】この基板傾斜レーザー蒸着法(図5)のプロセスとしては、たとえば100 m Torr程度の低酸素雰囲気において、エキシマレーザーを用いて高密度のレーザー光を実現するために光学系でビームを絞り焼結体ターゲット11へ1～5 J/ $\text{cm}^2$ のエネルギー密度でレーザー光13を照射することで、アブレーションを生じさせ、基板1を加熱させながらアブレーションで生じるプラズマを基板1に当てるによってアズテボ膜が生成され、成膜された時点で基本的な単結晶性構造が形成される。

【0085】このような物理蒸着法を用いて中間層2を形成することにより、ハステロイや耐熱ステンレスなどの耐酸化性に優れたフレキシブルな金属基板1上にたとえばイットリヤ安定化ジルコニア(YSZ)や酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)などの酸化物を成膜することができる。

【0086】また、レーザー蒸着法以外の成膜方法以外に、スパッタや電子ビームなどの物理蒸着法、CVD(Chemical Vapor Deposition)などの化学蒸着法、MOD(Metal Organic Deposition)法などの溶液法などが用いられてもよい。また中間層2は、塗布熱分解法単独により形成されてもよく、または塗布熱分解法により形成された後にレーザーアニール法で単結晶化されて形成されてもよい。

【0087】なお、図4において中間層2の代わりに超

(8)

特開2002-75079

13

超導種膜4が形成されてもよく(ステップS1)、この場合には、超電導厚膜3は超導種膜4上に形成されることになる(ステップS2～S4)。

【0088】この超導種膜4の材質については、構成元素は限定されないが、77Kでの特性を考えた場合にはYBCO123構造またはREBCO123構造が最も好ましい適用対象となる。レーザー蒸着法のプロセスとしては、たとえばYBCO123構造およびREBCO123構造の超導薄膜の場合では、100mTorr程度の低酸素雰囲気において、エキシマレーザーを用いて、高密度のレーザー光を実現するために光学系でビームを絞り焼結体ターゲットへ1～5J/cm<sup>2</sup>のエネルギー密度でレーザーを照射することで、アプレーションを生じさせ、基板を600～800°C程度に加熱せながらアプレーションで生じるプラズマを基板に当てるこ<sup>19</sup>とによってアズデボ膜が生成され、成膜された時点で基本的な超導の結晶構造が形成される。

【0089】なお単結晶の超導厚膜を塗布熱分解法を用いて形成する方法として、塗布熱分解法により超導厚膜を形成した後に、レーザーアニール法により単結晶化させる手法がとられてもよい。

【0090】レーザーアニール法に用いられる具体的なレーザーの種類としては、エキシマレーザーやYAGレーザーであることが現実的である。エキシマレーザーの波長は、その利用するガスの種類によっても異なるが、0.1μm以上0.5μm以下である。詳しくは、F<sub>2</sub>で157nm、ArFで193nm、KrFで248nm、XeClで308nm、XeFで351nmが実現できており、出力の現状の最高値は150Wから200Wである。YAGレーザーの波長は、0.5μm以上2μm以下であり、典型的には1.06μmである。YAGレーザーは、近年半導体結晶の進展とともに、大出力化・長時間化発振の開発が急速に進んでおり、現時点でもLiD励起で3kWの出力のものが販売されている。大出力レーザーとしては、もちろんYAGに限定されるこ<sup>20</sup> \*

14

\*とはなく、炭酸ガスレーザー(10.6μm)などを適用することもできる。また、短波長レーザーもエキシマレーザーに限らず、0.5μm以下で数百Wクラスのレーザーが使用できれば、エキシマレーザーに限定されることはない。

【0091】また基板1が線状(テープ状を含む)場合には、図6に示すように一方端側をロール21に巻付けて他方端側をロール22で巻取ることにより、チャンバー23内で中間層2もしくは超導種膜4が基板1上に形成され、チャンバー24内で超導厚膜3が形成されてもよい。

【0092】また、基板1の大きさが100cm<sup>2</sup>以上の場合には、基板1を図7の矢印方向に示すように振動させるか、または図8の矢印で示すように回転させながら中間層2または超導種膜4と超導厚膜3とが形成されることが好ましい。

【0093】なお、超導厚膜3には、少なくとも仮焼結、本焼結、ポストアニールおよび酸素アニールの4つの処理が施されることが好ましく、また超導厚膜3は基板1の両面に形成されてもよい。

【0094】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0095】(実施例1) サファイア単結晶基板上に酸化セリウムの中間層をレーザーアプレーション法により形成した。中間層の厚みは1μmであった。

【0096】この中間層上に塗布熱分解法でYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の組成で表わされる超導厚膜を形成した。出発原料は、Y:Ba:Cuの組成比が1:2:3になるように各元素のナフテン酸塩をエタノール溶媒に溶かしたものと、塗布、熱処理、酸素アニールを施すことで超導厚膜を形成した。形成した超導膜について、膜厚と臨界電流密度とを測定した。表1に超導膜の膜厚と臨界電流密度との関係を示す。

【0097】

【表1】

超導膜の膜厚(μm)	0.1	0.5	1	5	10	30	50	100
臨界電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	2.0	3.5	3.0	2.4	1.8	0.5	0.1

【0098】表1の結果より、レーザーアプレーション法で所定の中間層を形成した後、塗布熱分解法で超導厚膜を成膜すれば、0.5μm以上30μm以下の超導厚膜において優れた超導特性が得られることが明らかになった。

【0099】(実施例2) サファイア単結晶基板上に酸化セリウムの中間層をレーザーアプレーション法により形成した。中間層の厚みは、1μmであった。この中間層の上にレーザーアプレーション法を用いてYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の組成で表わされる超導種膜を形成した。超導種膜の膜厚は1μmであった。

【0100】さらにこの超導種膜の上に塗布熱分解法でYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の組成で表わされる超導厚膜を形成した。出発原料は、Y:Ba:Cuの組成比が1:

2:3になるように各元素のナフテン酸塩をエタノール溶媒に溶かしたものと、塗布、熱処理、酸素アニールを施すことで超導厚膜を形成した。形成した超導膜について、膜厚と臨界電流密度とを測定した。表2

(9)

特開2002-75079

15

16

に塗布熱分解法で形成した超電導膜の膜厚と臨界電流密度との関係を示す。  
\* 【表2】

超電導膜の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.1	0.5	1	5	10	30	50	100
臨界電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	0.5	3.0	4.3	4.5	3.0	2.4	0.6	0.2

【0102】表2の結果より、レーザーアブレーション法で所定の中間層を形成した後、レーザーアブレーション法で超電導膜を形成し、さらにその上に塗布熱分解法で超電導膜を成膜すれば、0.5  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下の超電導膜において優れた超電導特性が得られることが明らかになった。

【0103】(実施例3) サファイア単結晶基板上に酸化セリウムの中間層をレーザーアブレーション法により形成した。中間層の厚みは、1  $\mu\text{m}$ であった。この中間層の上にレーザーアブレーション法を用いて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ の組成で表わされる超電導膜を形成した。超電導膜の膜厚は1  $\mu\text{m}$ であった。

【0104】この超電導膜の上に、出発原料として

\*  $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu}$ の組成比が1:2:3になるように各元素のナフテン酸塩をエタノール溶媒に溶かした溶液を調合し、塗布した。さらにこの塗布した面にレーザーを照射すると、塗布面の溶媒が除去されて結晶化が起こり、超電導膜が形成できた。この時用いたレーザーは、波長248 nmのKrFエキシマレーザーであり、レーザーエネルギー密度は、1  $\text{J}/\text{cm}^2$ で塗布面に照射した。このレーザー照射により形成した超電導膜について、膜厚と臨界電流密度とを測定した。表3に超電導膜の膜厚と臨界電流密度との関係を示す。

【0105】

26 【表3】

【0106】表3の結果より、レーザーアブレーション法で所定の中間層を形成した後、レーザーアブレーション法で超電導膜を形成し、さらにその上に超電導材料の溶液を塗布したものにレーザー照射して超電導膜を形成すれば、0.5  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下の超電導膜において優れた超電導特性が得られることが明らかとなった。

【0107】(実施例4) サファイア単結晶基板上にセリウムのナフテン酸塩をエタノール溶媒に溶かしたものを作成し、熱処理、酸素アニュール処理を施すことで酸化セリウムの中間層を形成した。中間層の厚みは、1  $\mu\text{m}$ であった。この中間層の上に、レーザーアブレーション法を用いて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ の組成で表わされる超電導膜を形成した。超電導膜の膜厚は1  $\mu\text{m}$ であった。

★導電膜を形成した。超電導膜の膜厚は1  $\mu\text{m}$ であった。

39 【0108】この超電導膜の上に、塗布熱分解法で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ の組成で表わされる超電導膜を形成した。出発原料は $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu}$ の組成比が1:2:3になるように各元素のナフテン酸塩をエタノール溶媒に溶かしたものと調合し、塗布、熱処理、酸素アニュールを施すことで超電導膜を形成した。塗布熱分解法で形成した超電導膜について、膜厚と臨界電流密度とを測定した。表4に超電導膜の膜厚と臨界電流密度との関係を示す。

【0109】

【表4】

超電導膜の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.1	0.5	1	5	10	30	50	100
臨界電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	0.1	1.5	3.0	2.6	2.1	1.5	0.3	0.1

【0110】表4の結果より、塗布熱分解法で所定の中間層を形成した後、レーザーアブレーション法で超電導膜を形成し、さらにその上に塗布熱分解法で超電導膜を成膜することにより、0.5  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下の

超電導膜において優れた超電導特性が得られることが明らかとなった。

【0111】(実施例5) アルミニ酸ランタン単結晶基板上にレーザーアブレーション法を用いて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ の組成で表わされる超電導膜を形成した。超電導膜の膜厚は1  $\mu\text{m}$ であった。

(10)

特開2002-75079

17

$O_{1-x}$ の組成で表わされる超電導膜を形成した。超電導膜の膜厚は  $1 \mu m$  であった。

【0112】さらにこの超電導膜の上に塗布熱分解法で  $YBa_2Cu_3O_{1-x}$  の組成で表わされる超電導膜を形成した。出発原料は  $Y : Ba : Cu$  の組成比が 1 : 2 : 3 になるように各元素のナフテン酸塩をエタノール溶媒に溶かしたものと調合し、塗布、熱処理、酸素アニ

18

\*ールを施すことで超電導膜を形成した。形成した超電導膜について、膜厚と臨界電流密度とを測定した。表 5 に塗布熱分解法で形成した超電導膜の膜厚と臨界電流密度との関係を示す。

【0113】

【表 5】

超電導膜の膜厚 ( $\mu m$ )	0.1	0.5	1	5	10	30	50	100
臨界電流密度 ( $MA/cm^2$ )	0.5	3.5	4.8	4.9	3.7	3.2	0.7	0.3

【0114】表 5 の結果より、レーザーブレーキング法で超電導膜を形成し、さらにその上に塗布熱分解法で超電導膜を形成することにより、 $0.5 \mu m$  以上  $30 \mu m$  以下の超電導膜において優れた超電導特性が得られることが明らかとなった。

【0115】今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0116】

【発明の効果】本発明の一および他の局面に従う高温超電導膜部材は、以上述べたように薄膜部材や大面積膜の生産効果を得るのに特に有効であるが、たとえば長尺イットリウム系線材のリペア技術にも適している。たとえば金基板上に長尺線材を作製しても部分的に特性の低い箇所が生じるが、本発明を用いればその部分に超電導膜を形成可能であり、後工程の改善にも本発明は有効である。

【0117】また、限流器などへの適用には、大面積の膜が要求される。一般に物理蒸着法では一度に成膜できる面積が小さいため、工業的に低コストで均一な高特性を得るためにには、蒸着面積を大きくする必要がある。本発明は、基板の振動や回転を組合せることによって大面積膜の形成にも適した手法となる。

【0118】本発明では、フレキシブルな金基板上、もしくは单結晶または多結晶あるいは金基板上に中間層を介して成膜された線材または大面積膜が好ましい対象となる。フレキシブル金基板上の長尺線材で大电流を流すことができれば、ケーブルやマグネットなど産業用途に与えるインパクトは非常に大きい。また、ビスマス系銀被覆線材と比較しても、 $77K$  の磁場下における

臨界電流密度  $J_c$  は飛躍的に高く、また過冷却窒素や冷冻機の冷却で  $77K$  以下に冷却して使用する環境下であれば、磁場特性はビスマス系銀被覆線材に比較して磁場強度にもよるが一桁程度のオーダで大きい。このため、実用材料としてその生産性が可能になればコスト的に一桁程度ビスマス系銀被覆超電導材を上回ってもコスト

20 メリットが出てくる。

【0119】また、ビスマス系銀被覆線材では、造成できない機器適用も可能となる。たとえば、SN 転位型限流器は、ビスマス系銀被覆線材では構築不可能であり、大面積を有するイットリウム系膜が低コストかつ高均一特性で大量生産が可能になれば、落雷などによる系統事故発生時のリスク分散が可能となることから、今後分散化が進む電力系統の信頼性は飛躍的に高まるばかりでなく、分散化電源の導入も効果的に促進され得る。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】 本発明の一実施の形態における高温超電導膜部材の構成を概略的に示す断面図である。

【図2】 本発明の一実施の形態における高温超電導膜部材の他の構成を概略的に示す断面図である。

【図3】 本発明の一実施の形態における高温超電導膜部材のさらに他の構成を概略的に示す断面図である。

【図4】 本発明の一実施の形態における高温超電導膜部材の製造方法を示す図である。

【図5】 基板傾斜レーザー蒸着法を説明するための断面図である。

40 【図6】 基板が板状である場合の製造方法を説明するための図である。

【図7】 基板を振動させる様子を示す斜視図である。

【図8】 基板を回転させる様子を示す斜視図である。

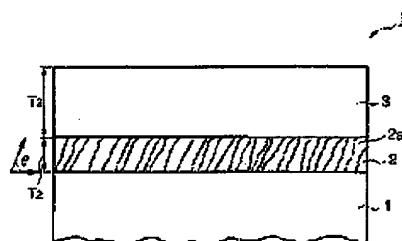
【符号の説明】

1 基板、2 中間層、3 超電導膜、4 超電導膜、5 高温超電導膜部材。

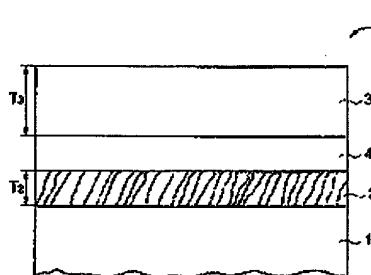
(11)

特開2002-75079

【図1】



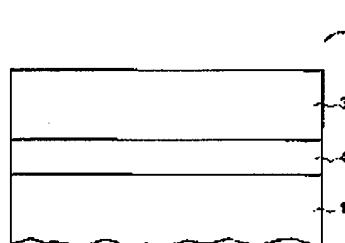
【図2】



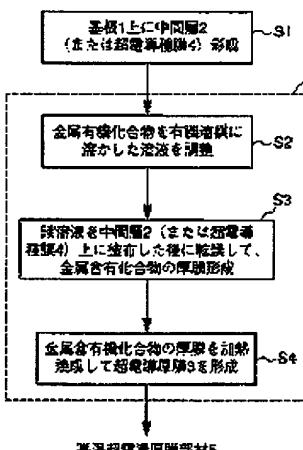
【図8】



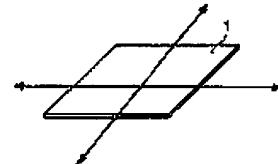
【図3】



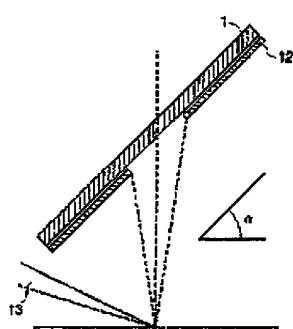
【図4】



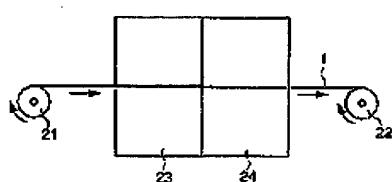
【図7】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 大鉄 一也

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友商  
氣工業株式会社大阪製作所内F ターム(参考) 5G321 AA01 AA04 BA01 BA03 CA18  
CA22 CA24 CA27 CA28 DB22  
DB44 DB55

特開2002-75079

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成15年3月14日(2003.3.14)

【公開番号】特開2002-75079 (P2002-75079A)

【公開日】平成14年3月15日(2002.3.15)

【年造号】公開特許公報14-751

【出願番号】特願2000-258816 (P2000-258816)

【国際特許分類第7版】

H01B	12/06	ZAA
	13/00	565

【F I】

H01B	12/06	ZAA
	13/00	565 D

【手続補正書】

【提出日】平成14年12月4日(2002.12.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主表面を有し、かつ単結晶または多結晶よりなる基板と、  
前記基板の主表面上に形成された、0.1μm以上3μm以下の厚みを有する単結晶性の超電導膜と、  
前記中間層上に塗布熱分解法により形成された、0.5μm以上30μm以下の厚みを有する単結晶性の超電導厚膜とを備えた、高温超電導厚膜部材。

【請求項2】 前記中間層は、前記基板の熱膨張係数よりも前記超電導厚膜の熱膨張係数に近い熱膨張係数を有しており、前記基板の格子定数よりも前記超電導厚膜の格子定数に近い格子定数を有している、請求項1に記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項3】 前記中間層は、前記基板の主表面に対して10°以下の角度を待って斜めに傾いた晶層構造を有し、かつ面内の配向性の傾き角が30°以下であることを特徴とする、請求項1または2に記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項4】 前記中間層は、ジルコニウム、イッテルビウム、イットリウムおよびセリウムよりなる群から選ばれる1種以上の酸化物を含む単層または多層構造を有することを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項5】 主表面を有し、かつ単結晶または多結晶よりなる基板と、

前記基板の主表面上に形成された単結晶性の超電導膜と、  
前記超電導膜上に塗布熱分解法により形成された、

0.5μm以上30μm以下の厚みを有する単結晶性の超電導厚膜とを備えた、高温超電導厚膜部材。

【請求項6】 前記超電導膜と前記超電導厚膜との材質は、REBCO123構造を有し、かつ互いに異なるRE(希土類)元素を構成元素として含んでいることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項7】 前記超電導膜の融点が前記超電導厚膜の融点より高いことを特徴とする、請求項6に記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項8】 単結晶の前記基板の材質は、サファイア、アルミニ酸ランタン、酸化マグネシウムおよびチタン酸ストロンチウムよりなる群から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項9】 多結晶の前記基板の材質は、ステンレス、ハステロイ、ニッケル、銅およびアルミニウムよりなる群から選ばれる1種以上を含み、かつ200μm以下の厚みを有するフレキシブル金属であることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項10】 前記超電導厚膜の材質は、REBCO123構造を有し、かつRE(希土類)元素はホルミウムを含むことを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の高温超電導厚膜部材。

【請求項11】 単結晶または多結晶よりなる基板の主表面上に、0.1μm以上3μm以下の厚みを有する単結晶性の中間層を形成する工程と、前記中間層上に、0.5μm以上30μm以下の厚みを有する単結晶性の超電導厚膜を塗布熱分解法を用いて形成する工程と、前記中間層の形成後であって前記超電導厚膜の形成前に、

特開2002-75079

単結晶性の超電導薄膜を物理蒸着法により形成する工程とを備えた、高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項12】前記中間層は物理蒸着法により形成されることを特徴とする、請求項11に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項13】前記中間層は、原斜にレーザー光を照射して前記原料から飛散した物質を前記基板の主表面上に蒸着させるレーザーアブレーション法により形成されることを特徴とする、請求項12に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項14】前記中間層は、前記原料のレーザー光が照射される面に対して前記基板の主表面が傾いた状態で前記レーザーアブレーション法を行なうことにより形成されることを特徴とする、請求項13に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項15】前記中間層は、塗布熱分解法単独により形成される、または塗布熱分解法により形成された後にレーザーアニール法で単結晶化されて形成されることを特徴とする、請求項11に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項16】前記基板は線状の形態を有し、前記基板の一方端側が第1のロールに巻き付けられ、他方端側が第2のロールで巻き取られることにより、前記基板上に前記中間層と前記超電導厚膜とを順に形成することを特徴とする、請求項11に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項17】前記基板の大きさは100cm<sup>2</sup>以上であり、前記基板は振動または回転しながら前記中間層および前記超電導厚膜の少なくともいずれかを成膜されることを特徴とする、請求項11に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項18】単結晶または多結晶よりなる基板の主表面上に、単結晶性の超電導薄膜を物理蒸着法により形成する工程と、

前記超電導薄膜上に、0.5μm以上30μm以下の厚みを有する単結晶性の超電導薄膜を塗布熱分解法を用いて形成する工程とを備えた、高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項19】前記基板は線状の形態を有し、前記基板の一方端側が第1のロールに巻き付けられ、他方端側が第2のロールで巻き取られることにより、前記基板上に前記超電導薄膜と前記超電導厚膜とを順に形成することを特徴とする、請求項18に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項20】前記基板の大きさは100cm<sup>2</sup>以上であり、前記基板は振動または回転しながら前記超電導薄膜および前記超電導厚膜の少なくともいずれかを成膜されることを特徴とする、請求項18または19に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項21】単結晶の前記超電導厚膜を塗布熱分解

法を用いて形成する前記工程は、前記塗布熱分解法により超電導厚膜を形成した後に、レーザーアニール法により単結晶化させることを特徴とする、請求項11または18に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項22】前記レーザーアニール法におけるアニール波は、0.1μm以上0.5μm以下の波長を有するエキシマレーザーまたは0.5μm以上2μm以下の波長を有するYAGレーザーであることを特徴とする、請求項21に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項23】前記超電導厚膜には、少なくとも仮焼結、本終結、ポストアニールおよび酸素アニールの4つの処理が施されることを特徴とする、請求項11または18に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項24】前記塗布熱分解法における原料が有機金属原料を含むことを特徴とする、請求項11または18に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【請求項25】前記超電導厚膜が前記基板の両面に形成される、請求項11または18に記載の高温超電導厚膜部材の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の一の局面に従う高温超電導厚膜部材は、基板と、単結晶性の中間層と、単結晶性の超電導薄膜と、単結晶性の超電導薄膜とを備えている。基板は、主表面を有し、かつ単結晶または多結晶よりなっている。中間層は、基板の主表面上に形成され、0.1μm以上3μm以下の厚みを有している。超電導薄膜は、中間層上に塗布熱分解法により形成され、0.5μm以上30μm以下の厚みを有している。超電導薄膜は、中間層と超電導薄膜との間に形成されている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】よって、従来困難であった高い超電導特性を有する長尺厚膜素材や大面积厚膜が可能となる。また、超電導薄膜はエピタキシャル成長する際の核生成の機能を果たすため、中間層上に超電導薄膜のエピタキシャル成長が可能となる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】削除

【手続補正5】

特開2002-75079

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】削除

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】まず単結晶または多結晶よりなる基板の主表面上に、0.1μm以上3μm以下の厚みを有する単

結晶性の中間層が形成される。そして中間層上に、0.5μm以上30μm以下の厚みを有する単結晶性の超電導薄膜が塗布熱分解法を用いて形成される。そして、中間層の形成後であって超電導薄膜の形成前に単結晶性の超電導薄膜が物理蒸着法により形成される。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】削除